

Министерство образования Республики Беларусь

**Учреждение образования**  
**«Гомельский государственный технический университет**  
**имени П. О. Сухого»**

Е.Н. Подденежный, А.А. Бойко

# **ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ**

## **ОПТИЧЕСКОГО КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА**

**Гомель 2002**

УДК [666. 22: [666. 24+666. 266. 5+666. 266. 7]+681. 7. 031](085. 2)  
П44

П44 Подденежный Е.Н., Бойко А.А. **Золь-гель синтез оптического кварцевого стекла**: Монография. – Гомель: Учреждение образования «ГГТУ им. П.О. Сухого», 2002. – 210 с. Табл. 30. Ил. 104. Библиогр.: 183 назв.

В монографии изучены фазовые и структурные превращения коллоидно-кремнеземной системы при переходах золь-гель-стеклообразное твердое тело в условиях добавления в качестве наполнителей наноразмерных частиц аэросилов. Получены силикатные материалы, легированные ионами фтора, переходных и редкоземельных элементов путем импрегнирования ксерогелей растворами солей, а также путем введения лигатур в жидкие золи. Приведены свойства объемно-формованных ксерогелей, оптических стекол, разработаны технологии их получения, определены возможные области применения рассматриваемых материалов в оптическом приборостроении, квантовой электронике и волоконной оптике.

Монография рассчитана на специалистов в области материаловедения, технологии стекла и новых композиционных материалов. Может быть полезна преподавателям, аспирантам и студентам учебных заведений естественно-научного и технического профиля.

Рецензенты: д.х.н., профессор Белорусского государственного университета транспорта РОГАЧЁВ А.В., доцент кафедры «Оптика» Гомельского государственного университета имени Ф. Скорины, к.т.н. ФЕДОСЕНКО Н.Н.

ISBN 985-420-129-5

© Е.Н. Подденежный, А.А. Бойко, 2002  
© Учреждение образования «Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого», 2002

# ВВЕДЕНИЕ

---

Мировые тенденции научно-технического прогресса подтверждают, что задачи создания новых материалов для оптики, квантовой электроники, систем связи являются одними из приоритетных в современном материаловедении, а процессы неорганического золь-гель синтеза стекол относятся к разряду высоких технологий.

Возможностью управлять параметрами неорганических материалов на микро- и наноразмерном уровне обладают коллоидно-химические процессы, в частности, самоорганизующийся процесс превращения золя в гель, а далее в формованное твердое тело (монолит, сферический порошок, пленку или волокно).

Основные преимущества золь-гель метода сводятся к возможности получения стеклообразных материалов более высокой чистоты и гомогенности в формованном виде, т. е. в виде заготовки, близкой по размерам к готовому изделию («рациональной» заготовки), с более низкими температурами их переработки по сравнению с существующими, а также созданию новых материалов, которые невозможно получить традиционными методами.

Коллоидной химией кремнезема и его производных с нарастающим интересом в течение первой половины XX столетия занимались многочисленные группы исследователей в разных странах. Хорошо известны крупные монографии К. Андрианова [1], В. Эйтеля [2], Р. Айлера [3], в которых отражено все многообразие коллоидно-химических процессов и структур, формируемых в кремнеземных системах. В 60-80-х годах внимание к золь-гель процессам еще более усилилось

благодаря возросшим потребностям в новых материалах для электроники, оптики, энергетики. Р. Рой и Б. Йолдас опубликовали в то время ряд работ по применению золь-гель процесса для синтеза большого числа нетрадиционных оксидных керамик и стекол, которые невозможно получить, используя известные порошковые методы [4, 5]. В этот период и был введен термин «золь-гель синтез» как характеристика нового химического подхода в создании целых классов перспективных материалов: сверхпрочной керамики, высокоомогенных стекол, оптических композитов, ультрадисперсных порошков и т. п.

В течение последних двух десятилетий наблюдается экспоненциальный рост исследований в области золь-гель процессов, опубликовано большое количество научных статей, обзоров и патентов, посвященных физико-химическим закономерностям процессов, протекающих в коллоидных системах, методам синтеза стеклообразных материалов с новыми свойствами. Например, в монографии С. Бринкера и Г. Шерера [6] собраны обзорные сведения по физикохимии алкоксидных систем и научным основам золь-гель технологии стеклообразных силикатных материалов, опубликованные до 1988 г. Несколько позже вышла книга Л. Клейн [7], в которой отражены достижения в области золь-гель синтеза и применения монокристаллических и пленочных структур в оптике и квантовой электронике.

Работы многих университетских научных школ, европейских, американских и японских фирм продемонстрировали потенциальные пути к производству в промышленных масштабах новых материалов с уникальными свойствами, полученных по золь-гель технологии. До серийного выпуска доведены процессы производства ультрадисперсных порошков, высокостабильных золь-гелей, тонких пленок и неорганического волокна для термоизоляции. Последние достижения в этой быстро растущей отрасли материаловедения недавно были продемонстрированы на I Международной конференции по применению и коммерциализации золь-гель технологии и опубликованы в сборнике докладов [8].

Основной проблемой в золь-гель технологии стеклообразных материалов, которая все еще существует и должна быть преодолена, является растрескивание формованного кремнегеля в ходе термических обработок – сушки и спекания – вследствие больших объемных усадок и неоднородностей структуры. Для монолитных образцов с поперечными размерами более 1 см напряжения при дегидратации могут привести к катастрофическому разрушению или образованию трещин. Наиболее изученный и простой алкоксидный золь-гель процесс, использующий в качестве исходных реагентов эфиры кремниевой кислоты – тетраэтилортосиликат (ТЭОС), тетраметилортосиликат (ТМОС) и др., не дает возможности получать формованные ксерогели и стекла достаточных размеров и сложных профилей. Чтобы исключить явления трещинообразования и сделать процесс золь-гель синтеза более управляемым, было предложено несколько его модификаций, в частности, добавление в формируемые золи органических соединений, понижающих поверхностное натяжение жидкости в порах геля и регулирующих процесс дегидратации, а также применение ультрадисперсных наполнителей, повышающих содержание твердой фазы, приводящих к увеличению среднего размера пор в геле и упрочнению его структуры.

Работы по модифицированию алкоксидного золь-гель процесса путем введения в гидролизаты в качестве наполнителей различных кремнеземов (аэросилов, размолотых гелей и других форм  $\text{SiO}_2$ ) начались в середине 80-х годов в фирме Сейко Эпсон (Япония) с целью получения крупноразмерных кварцевых заготовок для фотошаблонов и волоконно-оптических заготовок. Было выдвинуто предположение, что для разработки новых промышленных технологий, обладающих универсальностью и гибкостью, наибольшие перспективы имеет именно вышеуказанный вариант, позволяющий получать формованные заготовки с достаточно большим выходом годных изделий в реальное технологическое время [9, 10].

Однако введение в золи модифицирующих наполнителей (задача формирования в процессе синтеза заготовок с заданными размерами и геометриче-

ским профилем в значительной степени увеличивает многофакторность проходящих в таких аморфно-кремнеземных системах физико-химических превращений) требует тщательного контроля технологических параметров на всех этапах процесса «золь-гель-монолитное твердое тело», вызывает необходимость изучения их влияния на характеристики получаемых материалов и структур.

### *Цель*

*данной монографии* – дать аналитический обзор различных вариантов осуществления золь-гель синтеза высокочистых и легированных кварцевых стекол, обобщить опыт, накопленный в Проблемной НИЛ перспективных материалов Гомельского государственного университета имени Ф. Скорины и НИЛ технической керамики и силикатов Гомельского государственного технического университета имени П.О. Сухого по разработке модифицированного золь-гель процесса синтеза новых кварцевых гелев-стекол, низко- и наноразмерных композитов, а также по исследованию свойств полученных материалов.

### *В первой главе*

описано современное состояние вопроса формирования оптических материалов с использованием алкоксидного золь-гель процесса, приведены его различные варианты, рассматриваются проблемы, возникающие при дегидратации пористых силикатных матриц, влияние газовых сред на процессы стеклования формованных кремнеземных матриц.

### *Вторая глава*

посвящена проблемам физико-химических и структурных исследований кремнеземов, формируемых в смешанных системах – «гидролизат ТЭОС-азросил», на всех стадиях золь-гель процесса: от формирования устойчивых зольей, управляемого их гелеобразования до термообработки ксерогелей в условиях применения различных газовых сред и жидкофазного легирования пористых структур ионами фтора.

### *В третьей главе,*

в основном, описываются схемы модифицированных золь-гель процессов, разработанных авторами, рассматриваются проблемы формирования гидратированных и обезвоженных оптических заготовок из кварце-

вого гель-стекла, приведены свойства кварцевых гель-стеклол, полученных из алкоксидов кремния и аэросилол в качестве исходных компонентов. Особое внимание здесь уделено оптическим характеристикам стеклол, влиянию атмосферы спекания и отжига, а также  $\gamma$ -облучения на содержание внутренних дефектов и концентрацию гидроксил-ионов.

*Четвертая глава* посвящена вопросам синтеза и исследования свойств кварцевых гель-стеклол, полученных в модифицированном золь-гель процессе, легированных ионами переходных и редкоземельных элементов. Здесь приведены оптические и спектрально-люминесцентные характеристики стеклол новых составов с особыми свойствами, активированных ионами хрома, кобальта, меди, церия, эрбия, неодима, самария и европия. Рассматриваются также модели вхождения ионов-активаторов в сетку силикатной золь-гель матрицы и влияние переменных факторов на оптические и люминесцентные свойства синтезированных стеклол.

*В пятой главе* кратко описаны технологические процессы производства оптических заготовок из гелевого кварцевого стеклол и рассматриваются перспективы применения особочистых и легированных гель-стеклол в конкретных оптических изделиях и аппаратуре, их преимущества и недостатки.

Мы выражаем искреннюю признательность д. т. н., *профессору* И.М. МЕЛЬНИЧЕНКО за постоянную поддержку в осуществлении работ по золь-гель синтезу оптических материалов, *сотрудникам* ПНИЛ ПМ ГГУ Б.В. ПЛЮЩУ, М.Н. КАПШАЙ за огромный труд в проведении экспериментальных исследований, а также *сотруднику* ИМАФ НАНБ Г.Е. МАЛАШКЕВИЧУ, совместная работа и сотрудничество с которым способствовало формированию нового научного направления в Республике Беларусь – золь-гель технологии оптических материалов.

Надеемся, что эта книга послужит толчком к дальнейшему развитию одной из перспективных технологий XXI века. Будет полезна для материаловедов, технологов и оптиков, интересующихся проблемами синтеза, исследований и применения функциональных материалов нового поколения.

*Авторы*

## **Глава 1**

# **ФОРМИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССОВ**

Первые эксперименты по получению «стеклообразного материала» из коллоидных гелей, согласно обзорам Х. Дислиха [11], а также Л. Хенча и Ж. Веста [12], были проведены М. Эбельманом и Т. Грэхемом еще в 1864 году. Однако чрезвычайно длительное время (около года) требовалось для того, чтобы предотвратить превращение объемного силикагеля в тонкий порошок и поэтому предложенный метод не привлек внимания технологов.

Х. Дислих в 1971 году [13] получил первый образец из однородного боросиликатного стекла в виде диска диаметром несколько сантиметров путем горячего прессования гелевого порошка, синтезированного из алкоксидов кремния и органических соединений бора, и это было признано тогда одним из значительных достижений золь-гель технологии.

Сумио Сакка с коллегами из университета Киото в Японии поставил своей целью синтезировать формованные материалы в виде стеклянных блоков, волокон и пластин, используя исходный раствор, состоящий из тетраэтилортосиликата (ТЭОС), этанола, воды и соляной кислоты [14]. Он назвал этот метод *прямым алкоксидным золь-гель процессом*, т. к. формование материала будущего стекла совмещалось с процессом гелирования коллоидной системы в литевой форме и стеклообразный диоксид кремния был получен путем термообработки высушенного кремнегеля. Так появился термин *формованное гель-стекло*. Вместе с тем трудности при получении сухих гелей значительного размера без растрескивания их на куски, значительные периоды сушки, плохая воспроизводимость и наличие альтернативных технологий производства стекла не позволили в то время этому варианту золь-гель процесса выйти на уровень разработок и внедрения.

Многолетний опыт исследований показал, что алкоксидный прямой метод получения объемно-формованных стеклоизделий оказался ограниченно-пригодным для промышленного применения ввиду низкой экономической эффективности, плохой воспроизводимости и экологической опасности из-за необходимости выжигания больших количеств органических добавок, регулирующих сушку, и применения метиловых производных кремниевой кислоты.

Так называемый «коллоидный» вариант золь-гель синтеза стеклообразных материалов, в котором крупнопористые монолиты формируются из агрегированных ультрадисперсных частиц диоксида кремния, находящихся в состоянии золя либо переводимых в твердо-жидкую систему из кремнеземных порошков [15-18], имеет ряд ограничений, а именно: трудность получения однородных гелей, невозможность легирования стеклообразных материалов, склонность к кристаллизации, высокие температуры переработки в беспористое состояние.

Известный способ синтеза стеклообразных материалов путем гидролиза силикатов щелочных металлов также не получил широкого распространения для формирования крупноразмерных заготовок ввиду сложности процессов удаления примесей щелочных металлов и проблем разрушения ультрапористых ксерогелей при сушке [19]. Однако он успешно применяется при создании прозрачных матриц небольшого размера для введения фотоактивных органических красителей и оптических композитов органо-неорганической природы [15].

Усилия исследователей и разработчиков золь-гель процессов в последнее время были направлены на поиск путей модифицирования алкоксидных золь-гель процессов, которые позволили бы преодолеть недостатки и реализовать преимущества «традиционных» вариантов. Схема вариантов «прямых» золь-гель процессов синтеза стеклообразных материалов приведена на рис. 1.1.



Рис. 1.1. Схема вариантов «прямых» золь-гель процессов синтеза стеклообразных материалов

Таким образом, к началу девяностых годов прошлого века были достаточно глубоко разработаны физико-химические основы алкоксидных золь-гель процессов, теоретическим и экспериментальным путем установлены закономерности эволюции коллоидно-кремнеземной системы на основе органических производных кремния, а наиболее оптимальной системой для практического использования была признана система  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$  с использованием  $\text{HCl}$  в качестве катализатора процесса гидролиза.

## 1.1. АЛКОКСИДНЫЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕСС: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

### 1.1.1. Основные понятия и определения

Термин *кремнезем* используется как краткое, удобное обозначение диоксида кремния во всех его кристаллических, аморфных, гидратированных и гидроксильных формах.

*Золь* – двухфазная система, состоящая из коллоидных частиц, распределенных в жидкости.

*Коллоидные частицы* представляют собой твердые частицы с диаметром  $1 \div 100$  нм.

*Золь кремнезема* (кремнезоль, силиказоль) – коллоидно-кремнеземная система, состоящая из частиц  $\text{SiO}_2$  коллоидного размера в жидкой среде.

*Гель* – взаимосвязанная твердая трехмерная сетка с порами субмикронного размера, заполненными жидкостью (*гидрогель*) или газом (*ксерогель*).

Если жидкость в порах представляет собой воду, то используют термин *аквагель*, а в случае заполнения спиртом – *алкогель*.

Общий термин *гель* часто применяется к различным типам ультрапористых гелеобразных структур, а полученный путем гиперкритической сушки низкоплотный гель называют *аэрогелем*. Гель считается сухим, когда физически адсорбированная вода полностью удалена из его тела. Это происходит при температурах от  $100$  до  $180$  °С.

Высушенный гель еще содержит большое количество (до  $6,6 \text{ нм}^{-2}$ ) хемисорбированных *гидроксильных групп* (ОН) на поверхности пор. Термообработка гелей в интервале  $500 \div 800$  °С приводит к десорбции гидроксидов с поверхности пор; такие гели называют *стабилизированными* гелями.

Термообработка гелей при повышенных температурах ( $800 \div 1200$  °С) в значительной степени уменьшает число пор и их взаимосвязанность за счет механизма вязкого течения. Этот процесс называется *уплотнением* или *спеканием*. Пористый гель трансформируется в *плотное* или *монокристаллическое стекло*, когда все поры исчезают.

*Микроаморфный кремнезем* включает в себя золи, гели, порошки и гель-стекла, которые состоят, в основном, из первичных частиц размером менее одного микрона и с величиной удельной поверхности более  $3 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Микроаморфный кремнезем подразделяется на два класса:

I. *Пирогенный кремнезем (аэросил)* представляет собой безводные аморфные частицы диоксида кремния, получаемые при высокой температуре методом окисления соединений кремния, таких, как  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{SiHCl}_3$  и др. в парообразном состоянии в токе кислорода или углеводородном пламени.

II. *Гидроксилированный микроаморфный кремнезем* образуется на зародышах, формируемых из растворов мономера  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , образующегося путем гидролиза органических соединений кремния (алкоксидный золь-гель процесс) или солей кремниевой кислоты. Тэтраэдрические сетки кремнезема, выстраивающиеся в процессе конденсации мономера  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , являются аморфными и имеют сферическую форму. Таким образом, микроаморфный гидроксилированный кремнезем выделяется из раствора либо в виде сферических аморфных частиц (золь), либо агрегируется в гель, либо коагулирует при резком изменении pH или температуры, образуя порошок. Первоначально сформированные частицы могут содержать внутри аморфной сетки кремнезема некоторую долю несконденсированных групп Si-OH (*силанольные группы*), и, в зависимости от условий роста, группы OH<sup>-</sup> либо остаются на поверхности, либо распределены по диаметру частицы по определенному закону.

По классификации Г. Шерера [20] поры, в зависимости от размеров, в ксерогелях, получаемых золь-гель методом, подразделяются на три группы: *микропоры* ( $< 1 \text{ нм}$ ), переходные поры или *мезопоры* ( $1\div 30 \text{ нм}$ ) и *макропоры* ( $> 30 \text{ нм}$ ).

Золи, сформированные из частиц пирогенного кремнезема и гидроксилированного аморфного кремнезема, получаемые путем гидролиза алкоксисоединений кремния с последующей поликонденсацией, называются *смешанными* или *гибридными* золями. А процесс перехода золя в гель путем дестабилизации (при изменении температуры или pH системы) носит название *гелеобразование*. Гелеобразование происходит в формах (изложницах), куда выливается золь после дестабилизации. Во время периода *созревания* (старения) геля, которое происходит в течение довольно длительного времени (от нескольких часов до нескольких суток), продолжают процессы упрочнения сетки геля за счет реакций *полिकонденсации* и роста перешейков в структуре кремнекислородного каркаса и выдавливания интермицеллярной жидкости (*синерезис*).

Сушка представляет собой сложный процесс удаления жидкости из тела геля за счет механизмов течения и испарения, при этом гель дает усадку и значительно увеличивает механическую прочность.

*Золь-гель процесс*, в данном случае, – краткое обозначение эволюции коллоидно-кремнеземной системы при фазовых переходах золь → гель → монолитное твердое тело, в результате которого формируется стеклообразный материал – пористый, монолитный или композиционный.

*Золь-гель технология* – технология получения пористых или монолитных химических продуктов, в частности, на основе микроаморфных кремнеземов (стекло, ксерогелей, порошков, пленок или волокон).

В результате *прямого золь-гель процесса* образуется формованный стеклообразный материал – ксерогель, стекло или композит, сохраняющий форму литевой изложницы в процессе эволюции от гидрогеля до стеклотготовки и претерпевающий равномерную усадку по трем координатным осям.

### 1.1.2. Физико-химические основы алкоксидного золь-гель процесса

«Классический» вариант алкоксидного золь-гель процесса, предложенный С. Сакка в 1985 году [14], заключается в формировании золя из ТЭОСа путем его гидролиза и поликонденсации получаемых мономеров кремниевой кислоты в условиях кислотного катализа, гелеобразования, сушки геля и, наконец, его спекания до состояния прозрачного стеклообразного материала (гельного кварцевого стекла). Этапы «классического» золь-гель процесса содержат в себе ряд химических и физических процессов, формирующих базовую технологическую схему:

- смешивание исходных компонентов;
- гидролиз ТЭОС и поликонденсация;
- литье золь в формы;
- гелеобразование;
- созревание гелей;
- сушка гелей;
- спекание до стеклообразного состояния.

Упрощенная структурная схема алкоксидного золь-гель процесса представлена на рис. 1.2.

Физико-химические закономерности эволюции коллоидно-кремнеземной системы при ее фазовых переходах от состояния золя до прозрачного монолитного твердого тела являлись предметом многочисленных исследований, причем наибольшее количество работ посвящено изуче-

нию системы  $(C_2H_5O)_4Si - C_2H_5OH - H_2O - HCl$  как наиболее пригодной для практического применения [10, 12, 15, 21-24].

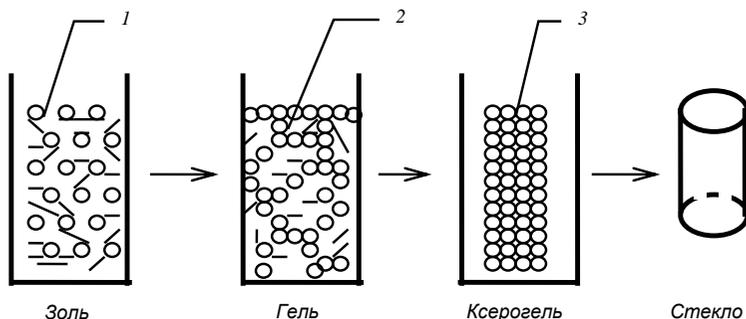
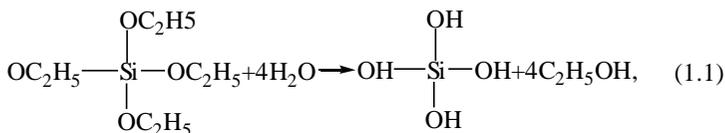


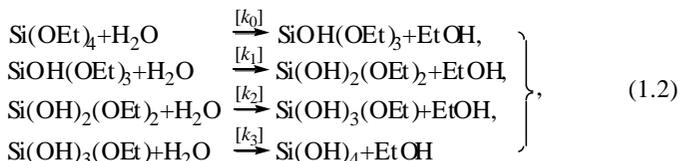
Рис. 1.2. Структурная схема золь-гель процесса: 1 – частицы твердой фазы  $SiO_2$ ; 2 – жидкая фаза ( $H_2O$ ,  $C_2H_5OH$ ); 3 – газовая фаза

• **Гидролиз и поликонденсация**

В соответствии с химической реакцией для полного гидролиза молекулы ТЭОС требуется 4 молекулы воды:



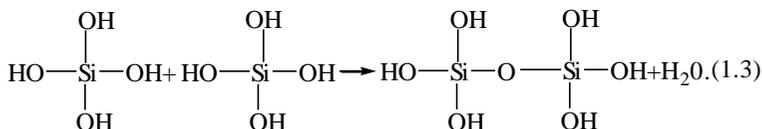
однако хорошо известно [25], что процесс гидролиза  $(C_2H_5O)_4Si$  проходит в четыре стадии:



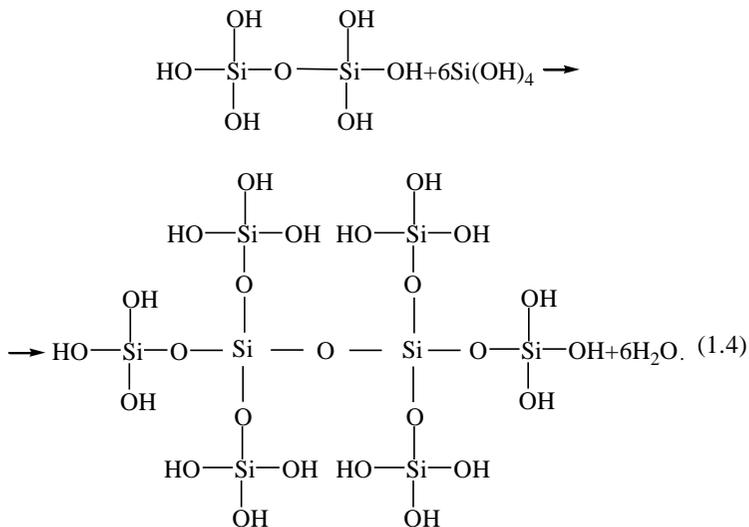
а на скорость гидролиза влияют многие факторы, в частности, наличие катализатора, температура, pH, концентрация растворителя и т. д. [26].

Суммарная реакция гидролиза (1.1) представляет собой химическую реакцию первого порядка.

Формируемые в результате гидролиза гидратированные кремнеземные тетраэдры взаимодействуют между собой в реакции конденсации, формируя связи  $\equiv\text{Si} - \text{O} - \text{Si}\equiv$ :

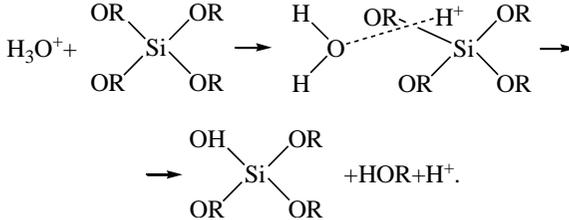


Соединение между собой нескольких тетраэдров описывается как химическая реакция поликонденсации, например:

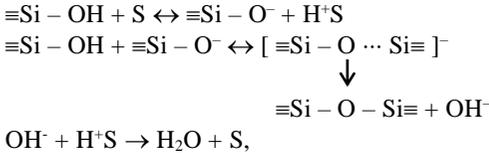


Молекулы воды, формируемые в результате реакций конденсации и поликонденсации, в свою очередь, участвуют в гидролизе ТЭОС и промежуточных силанолов. Таким образом, в растворе  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$  происходят одновременно реакции гидролиза и поликонденсации, что значительно усложняет формирование полимерных образований. На скорость реакции поликонденсации также оказывают влияние многочисленные технологические факторы, основными из которых являются: концентрация воды и растворителя, pH среды, тип катализатора.

При кислотном катализе реакция гидролиза ТЭОС идет по механизму электрофильного замещения [27]:



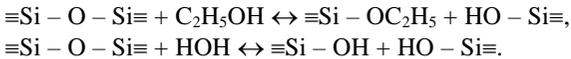
Механизм реакции поликонденсации гидролизованых продуктов может быть представлен следующей схемой [25]:



где S – смесь этанола и воды.

Исследованиями кинетики процессов гидролиза и поликонденсации ТЭОС в присутствии больших количеств воды, при использовании в качестве катализатора HCl и растворителя – этанола, было установлено [25], что скорость реакции гидролиза ТЭОС значительно больше скорости реакции поликонденсации гидролизованых продуктов. При молярном отношении  $R > 4$  ( $R = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ ) процессы гидролиза и поликонденсации не оказывают значительного влияния друг на друга, а скорость гидролиза ТЭОС пропорциональна концентрации HCl. Однако было также показано [25], что повышение концентрации HCl замедляет реакцию поликонденсации.

Кроме того, в системе ТЭОС – этанол – вода – кислота могут проходить и обратные реакции, а именно, реакции этерификации и деполимеризации с расщеплением связей Si – O – Si при действии как спирта, так и воды [28]:



Из рассмотрения зависимостей скорости гидролиза, поликонденсации и деполимеризации от pH среды (рис. 1.3) [25] видно, что в области малых pH (кислотный гидролиз) скорость гидролиза является наивысшей, а поликонденсации и деполимеризации – наименьшими.

Экспериментально установлено, что в этих условиях, особенно при больших разбавлениях системы, формируются сферические структуры, состоящие из первичных частиц диаметром 1-2 нм, которые агрегируются во вторичные гидратированные частицы с поперечными размерами 4-6 нм [12]. Таким образом, было констатировано, что в условиях больших разбавлений процесс поликонденсации подобен процессу, происходящему при полимеризации кремнезема в водных растворах, приводящему к формированию коллоидных частиц с гладкой поверхностью [25], однако формируемые частицы в значительной степени насыщены гидроксильными группами, концентрация которых увеличивается от центра к поверхности.

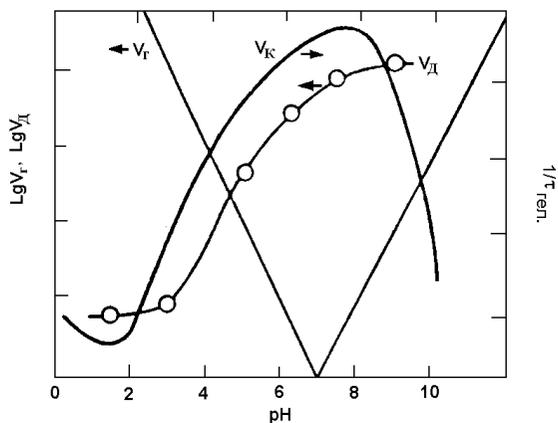


Рис. 1.3. Влияние pH на скорость процессов гидролиза, конденсации и деполимеризации в коллоидно-кремнеземной системе [25]:  $V_r$  – скорость реакции гидролиза;  $V_k$  – скорость реакции конденсации;  $V_d$  – скорость реакции деполимеризации;  $\tau_{гел.}$  – время гелеобразования

Гидролиз ТЭОС чаще всего осуществляют в среде этилового спирта, который является хорошим растворителем для ТЭОС, в то время как с водой последний не смешивается. Кроме того, наличие этанола в реакционной среде позволяет сдвинуть реакцию гидролиза вправо, способствуя более полному протеканию реакции.

На рис. 1.4 приведена диаграмма, показывающая области несмешиваемости ТЭОС и воды, позволяющая выбрать необходимые концентрации  $Si(OC_2H_5)_4$  в этаноле [29]. Диаграмма удобна для практического ис-

пользования и дает возможность определять эквивалентное количество (в вес. %)  $\text{SiO}_2$  в трехкомпонентной системе  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

Из рассмотрения диаграммы видно, что для получения полностью взаиморастворимой системы и при необходимости проведения гидролиза ТЭОС с формированием трехмерных объемных частиц кремнезема, эквивалентная концентрация  $\text{SiO}_2$  в системе не может превышать 5-6 вес. %.

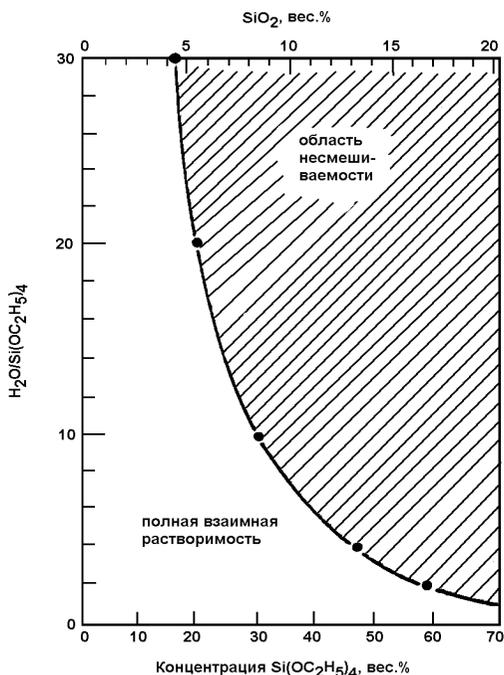


Рис. 1.4. Взаимная растворимость как функция отношения  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  и концентрации  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  в трехкомпонентной системе  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

### • Литье и гелеобразование

Полученный золь в виде двухфазной твердо-жидкостной системы, содержащей гидратированные частицы диоксида кремния, выливают в изложницы, изготовленные в форме будущих монолитных изделий — дисков, стержней или пластин. Литьевые формы изготавливают из гидрофобного материала, не взаимодействующего с компонентами коллоид-

но-кремнеземной системы: фторопласта, полистирола и подобных пластиков. Могут быть использованы металлические и стеклянные формы, покрытые изнутри гидрофобными химически стойкими покрытиями.

Переход золя в гель представляет собой многостадийный иерархический процесс, распространяющийся от атомно-молекулярного до макроскопического уровня. С точки зрения термодинамики он является сложным, неравновесным процессом, характеризующимся многокомпонентностью и многофазностью, совмещенностью явлений различной физико-химической природы. Он способен к самоорганизации и эволюции во времени [30].

Гелеобразование представляет собой синтез неорганической структурной сетки, протекающий в жидкости – коллоидном растворе при комнатной или несколько повышенной температуре, а формирующееся твердое тело (двух- или многофазный гель) в отличие от твердых тел, возникающих при кристаллизации растворов или расплавов, имеет аморфную структурную сетку. Формирование геля носит сложный характер, обусловленный одновременным протеканием нескольких альтернативных процессов. Это – агрегация частиц и обратный процесс – фрагментация агрегатов. При этом процесс агрегации складывается из двух типов взаимодействий: частица – кластер и кластер – кластер. Все эти процессы приводят к формированию аморфных гелевых структур, характеризующихся высокой неупорядоченностью.

В водно-спиртовых коллоидно-кремнеземных растворах переход золя в гель обычно устанавливают экспериментально по изменению вязкости во времени. Время гелеобразования ( $\tau_{\text{гел}}$ ) линейно растет с увеличением отношения **этанол : ТЭОС** (т. е. по мере разбавления раствора), но существует оптимальное соотношение **вода : ТЭОС**, обеспечивающее минимальное  $\tau_{\text{гел}}$ , причем значение этого отношения растет с увеличением содержания этанола (от 4 до 6) [31].

Вопрос о механизме перехода золь-гель, о происходящих при этом механических процессах и структурных перестройках принадлежит к числу наиболее сложных и малоизученных. Этот переход завершается, когда золь превращается в двухфазный гель, состоящий из твердой и жидкой фаз, который может быть превращен в двухфазный ксерогель. Переход необратим, он протекает без изменения объема, проявляется в росте вязкости, но о нем нельзя достаточно определенно судить ни по значению вязкости, ни по изменению состава фаз, ни даже по исчезновению мономеров, поскольку не обнаружено корреляции между этими явлениями и временем гелеобразования.

Важен тот факт, что свойства и структура геля продолжают изменяться длительный период времени и после момента гелеобразования вследствие связывания мелких полимеров в единый кластер. Увеличение связности сет-

ки сопровождается ростом модуля упругости и изменением других свойств. Эти структурные изменения называются старением геля, особенно интенсивно протекающим при больших количествах этанола. В результате гель содержит высокую концентрацию групп  $\equiv\text{Si} - \text{OR}$  и может набухать.

При рассмотрении поведения коллоидных частиц кремнезема в жидкой фазе необходимо всесторонне учитывать влияние pH на процесс образования геля, которое в общем виде показано на рис. 1.5 [25]. Кривая ABC характеризует поведение частиц кремнезема при изменении pH и отсутствии в системе солей.

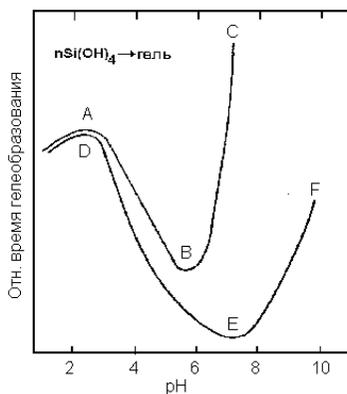


Рис. 1.5. Влияние pH на процесс гелеобразования кремнезема в отсутствии (кривая ABC) и в присутствии (кривая DEF) солей

Максимальная по времени устойчивость зольей с наиболее продолжительным периодом гелеобразования наблюдается примерно при pH 1,5-3, тогда как минимальная устойчивость зольей и быстро протекающий процесс образования геля наблюдается в области pH 5-6. Выше pH 7 гель вообще не образуется, так как в этом случае частицы кремнезема заряжаются и происходит только лишь их рост. Кривая DEF отражает поведение кремнезема, когда в системе присутствуют электролиты с концентрацией выше 0,2-0,3М. Присутствие солей вызывает понижение заряда на поверхности частиц.

Гелеобразование в коллоидно-кремнеземных системах, формируемых в алкоксидных золь-гель процессах при pH = 1,5-3, является самопроизвольным и длится в течение сотен минут. Однако повышение температуры значительно уменьшает время гелеобразования, а момент пере-

хода жидкости от ньютоновского к бингамовскому состоянию определяется по резкому изменению вязкости и отсутствию текучести золя [33].

При введении в стабилизированный (pH = 1,5-3) золь гидроксил-ионов и повышении pH (дестабилизация золя) процесс агломерации коллоидных частиц резко ускоряется [30]. Сцепление частиц кремнезема происходит через образование связей Si – O – Si. Когда частицы кремнезема сталкиваются друг с другом, то имеющиеся на их поверхности нейтральные группы ≡Si – OH и ионизированные группы ≡SiO<sup>-</sup> взаимно конденсируются с образованием связей Si – O – Si.

### • Созревание и сушка

Важной стадией в золь-гель процессе является созревание геля – синерезис. Он сопровождается уплотнением структуры геля и вытеснением из него растворителя, что усиливается в ходе сушки при повышении температуры. Вследствие капиллярного давления и усадки геля в нем возникают значительные внутренние напряжения, приводящие к образованию трещин. Величина внутренних напряжений может быть снижена путем применения химических добавок, управляющих процессом сушки или путем применения сушки в условиях, ослабляющих поверхностное напряжение (гиперкритические условия) либо в результате формирования бимодальной пористой структуры, содержащей микро- и мезопоры, формируемой за счет добавления ультрадисперсных частиц наполнителя.

Основной причиной разрушения гелей при сушке является капиллярное давление  $\Delta P$ , пропорциональное удельной поверхностной энергии на границе жидкость – воздух и обратно пропорциональное радиусу поры  $r$  [32]:

$$\Delta P = \frac{2\gamma \cdot \cos \vartheta}{r},$$

где  $\vartheta$  – контактный угол на границе раздела жидкость – твердое тело – воздух.

На рис. 1.6 приведены расчетные значения для величины  $\Delta P$  в зависимости от среднего радиуса пор, имея в виду значения поверхностной энергии, равной  $\gamma = 0,073$  Н/м для воды и при условии полного смачивания поверхности поры ( $\cos \vartheta = 1$ ). Из рассмотрения рис. 1.6 можно заключить, что для малых размеров пор капиллярные силы весьма значительны и давление жидкости передается на стенки поры, создавая напряжения  $\Delta P$ , максимум которых находится на поверхности поры. В случае, если поры имеют различные размеры, а стенки между ними являются тонкими и их прочность ниже величины напряжения, то в них

появляются трещины и при сушке такой гель подвергается разрушению путем растрескивания и распадается на куски неправильной формы.

Согласно классической концепции теории сушки пористых тел [12] различают три стадии сушки:

**Стадия 1** – период постоянной скорости испарения, когда уменьшение объема геля равно объему жидкости, теряемому путем испарения. При этом сетка геля деформируется большими капиллярными силами, которые вызывают усадку объекта. Это поведение характерно для гелей со средним размером пор более 20 нм.

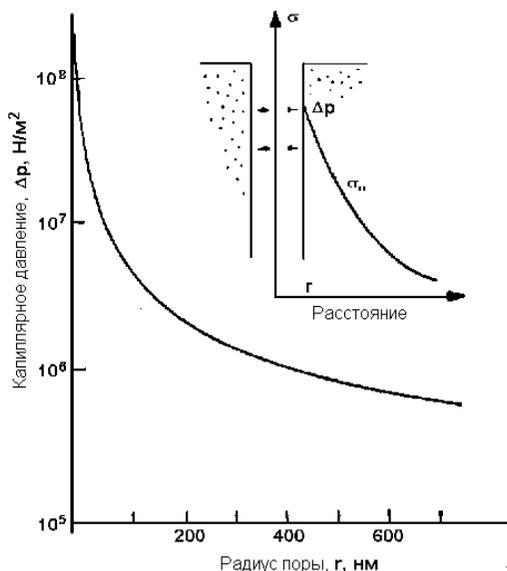


Рис. 1.6. Капиллярное давление как функция радиуса пор; в верхней части рисунка приведено распределение напряжений в структуре геля при давлении от центра поры

**Стадия 2** начинается, когда достигнута «критическая точка», т. е. закончена усадка геля и прочность кремнекислородного каркаса геля становится достаточно большой, чтобы противостоять дальнейшей усадке. В «критической точке» контактный угол приближается к нулю и радиус мениска жидкости уравнивается с радиусом поры. Это условие создает самое высокое капиллярное давление, поры начинают очищаться от жидкости. На стадии 2 транспорт жидкости из пор проходит путем течения по поверхности частично за-

полненных пор. В виду того, что скорость испарения на стадии 2 снижается, этот период называют «первым периодом падения скорости».

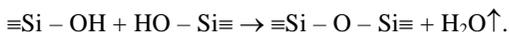
**Стадия 3.** Третья стадия сушки наступает тогда, когда жидкость с поверхности пор удаляется путем диффундирования пара по их поверхности. При этом происходит еще большее замедление скорости удаления жидкости до достижения состояния равновесия («второй период падения скорости»).

Необходимо отметить, что по данным работ [20, 33] кинетика сушки гелей, формируемых из алкоксидов кремния и имеющих поры менее 20 нм, на начальной стадии в значительной степени отличается от классической. Было установлено, что на 1-ой стадии сушки таких гелей скорость испарения из них жидкости не постоянна, а уменьшается со временем, причем эта зависимость связана с начальными размерами пор в геле, а также с условиями сушки. Во время сушки гелей на первой стадии происходит значительное уменьшение размеров пор в гелях и, соответственно, уменьшается давление пара.

#### • Спекание

На завершающей стадии золь-гель процесса – спекании до состояния монолитного твердого стеклообразного тела – возможно образование дефектов, связанных со вспучиванием и растрескиванием гелей в случае наличия гидроксидов, пористости меньше критической, а также за счет рекристаллизации компонентов гелевой матрицы. Управление физико-химическими процессами, проходящими при спекании, возможно как на конечном этапе путем регулирования температурных режимов, состава газовой фазы, так и на начальной стадии путем введения наполнителей, модифицирующих пористую структуру трехмерного кремнекислородного каркаса [9].

Известно [34], что при нагревании уплотнение гелей проходит в несколько стадий в зависимости от температуры. В интервале 500-700 °С спекание осуществляется за счет процессов диффузии, обусловленных химической реакцией поликонденсации гидроксида кремния. Эта стадия сопровождается уменьшением массы образцов, т. к. происходит с выделением воды в виде пара:



Энергия активации спекания на этой стадии определяется энергией активации процесса дегидратации и равна примерно 22-24 кДж/моль. Усадка образца происходит благодаря коалесценции частичек геля при термической поликонденсации и зависит от состава газовой атмосферы, начального содержания воды и текстуры геля.

При более высоких температурах в интервале 750-1000 °С спекание осуществляется благодаря двум механизмам: диффузному и вязкого течения, причем больший вклад в процесс уплотнения вносит механизм вязкого течения и для описания этой стадии используется модель Френкеля:

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{\delta}{2r\eta} \cdot \tau, \quad (1.5)$$

где  $\delta$  – плотность вещества;  $r$  – радиус частицы;  $\eta$  – вязкость;  $\tau$  – межповерхностная энергия.

Полагая, что  $\eta = A \exp(Q/RT)$ , скорость нагревания  $V = dT/d\tau$ , а  $\sigma$  и  $A$  – величины постоянные, уравнение (1.5) можно преобразовать следующим образом:

$$\frac{\Delta L}{L} = \left( \frac{\sigma RT^2}{2rAVQ} \right) \cdot \exp\left( \frac{-Q}{RT} \right). \quad (1.6)$$

Путем линеаризации графика  $\log(\Delta L/L)/(1/T^2)$  от  $(1/T)$  рассчитана энергия активации спекания, равная приблизительно 368 кДж/моль. Для сравнения, при спекании стеклообразного кремнезема с размером частиц  $10^{-3}$  мкм энергия активации процесса спекания находится в интервале 500-630 кДж/моль. Небольшая величина энергии активации спекания гидратированного кремнегеля обусловлена как малым размером частиц, из которых состоит скелет геля, так и наличием гидроксил-ионов и ее значение может увеличиваться на 30-40 % при существенном уменьшении групп  $\text{OH}^-$  в условиях предварительной дегидратации.

При температуре выше 1000 °С механизм спекания становится чисто вязкостным, и если до 900 °С частицы геля не изменяются, то при  $T > 1000$  °С наблюдается их рост.

В работе [35] обнаружено и экспериментально подтверждено особое поведение гидратированных ксерогелей, полученных путем гидролиза алкоксидов с использованием кислотного катализатора.

На кривой линейной усадки (рис. 1.7А) обнаружено три участка с разными углами наклона, которые интерпретируются следующим образом. На начальной стадии уплотнения преобладающей является реакция поликонденсации, которая формирует трехмерную связанную сетку геля (150-550 °С), при этом происходит уплотнение кремнекислородного каркаса, причем усадка приводит к перестройке первичных частиц во вторичные агрегаты с более высокой координацией.

Кремнекислородный скелет ксерогеля состоит из частиц, плотность которых уменьшается от центра к периферической части. Исследования по малоугловому рассеянию рентгеновского излучения [12] подтверждают формирование рыхлых полимерных высокогидратированных частиц, особенно в условиях высоких концентраций этанола, который препятствует формированию плотных коллоидов и росту перешейков между частицами кремнезема.

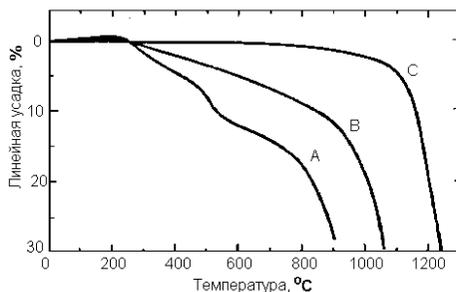


Рис. 1.7. Зависимость линейной усадки гелей от температуры обработки: А – алкоксидные гели (кислотный катализ); В – алкоксидные гели (щелочной катализ); С – коллоидные гели

На этапе 2 происходит структурная релаксация с повышением скелетной плотности геля (наноуровень). Скелетная плотность геля на стадии 2 достигает приблизительно 0,78 относительно скелетной плотности гелей, формируемых из аквазолей [35]. Кривая С на рис. 1.7 хорошо подтверждает тот факт, что до температур приблизительно 1100 °С в аквагелях не происходит структурной релаксации, а механизм вязкого течения, включающийся при температурах выше 1100 °С, приводит к формированию высокоплотного кварцевого стекла при 1200 °С.

Таким образом, к настоящему времени однозначно установлено, что для гелей, получаемых на основе алкоксидов при малых и средних количествах воды для гидролиза, структура кремнекислородного каркаса формируется, в основном, как продукт реакции поликонденсации, начинающейся в растворе, и продолжается во время процессов гелеобразования и конверсии гель → стекло. В растворе эти реакции приводят к формированию метастабильной, гидроксильированной неупорядоченной сетки, которая при повышенных температурах подвергается сильной структурной релаксации на нано- и микроуровнях. В зависимости

от скорости нагрева имеется несколько вариантов трансформации этой метастабильной сетки в стеклообразное состояние (температура стеклования  $T_g$ ), т. е. при малых скоростях нагрева (см. кривую *a* на рис. 1.8) происходит значительная структурная релаксация кремнекислородного каркаса, что может приводить к разрушению геля, а при больших скоростях подъема температуры структурная релаксация замедляется, что может приводить к образованию крупнопористой неупорядоченной структуры с меньшими усадками на макроуровне (кривая *b*).

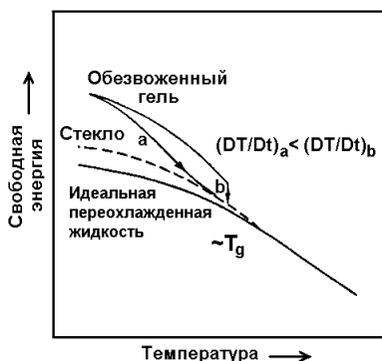


Рис. 1.8. Трансформация метастабильной структуры геля в стеклообразное состояние

## 1.2. ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА МОНОЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ В МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССАХ

### 1.2.1. Синтез объемно-формованных оптических материалов

Для преодоления недостатков «классического» алкоксидного золь-гель процесса синтеза стеклообразных материалов [14] было предложено несколько вариантов его модифицирования (рис. 1.9), основными из которых являются следующие:

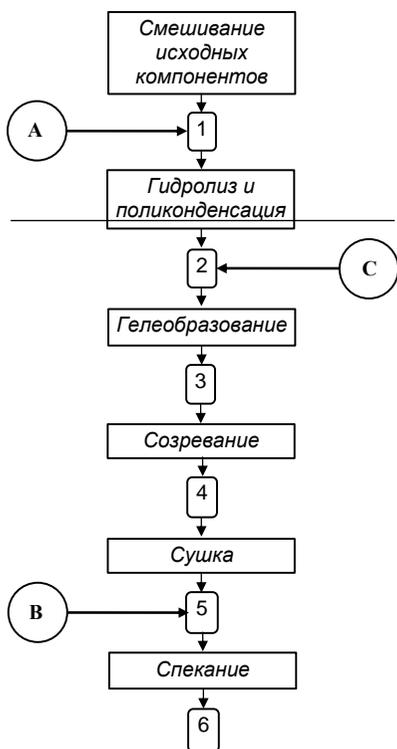


Рис. 1.9. Варианты модифицирования «классического» алкоксидного золь-гель процесса: А – введение ХДРС; В – «комбинированный» золь-гель процесс; С – добавление кремнеземных наполнителей. 1 – раствор; 2 – золь; 3 – алкогель; 4 – созревший гель; 5 – ксерогель; 6 – стеклообразный материал

А. Золь-гель процесс с химическими добавками, регулирующими сушку (ХДРС). Эти добавки вводят в исходную смесь с целью формирования однородной системы взаимосвязанных пор в ксерогеле, улучшения условий сушки гелей и получения в результате пористых и монолитных объемных стекломатериалов достаточных размеров без растрескивания и вспенивания при термообработках. Такими веществами являются реагенты, обладающие низкими значениями коэффициента поверхностного натяжения и не влияющие отрицательно на процессы гидролиза, поликонденсации и созревания. Среди них наиболее

распространенными являются: формамид [37, 38], диметил-формамид [39], глицерин [40], этиленгликоль [41], щавелевая кислота [36].

Однако с использованием ХДРС в алкоксидном золь-гель процессе не удалось воспроизводимо получить стеклозаготовки больших размеров, кроме того, процессы сушки гелей с удельной поверхностью пор, достигающей  $800 \text{ м}^2/\text{г}$ , являются весьма длительными (более месяца), а органические вещества, вводимые в коллоидные системы в значительных количествах являются трудноудаляемыми и загрязняют формируемые стеклообразные материалы примесями углерода и гидроксидов при термообработке. В большинстве работ, посвященных исследованиям данного варианта модифицирования алкоксидного золь-гель процесса, в качестве исходных компонентов были использованы ТМОС и метанол, что является небезопасным и неприемлемым с точки зрения разработки реальных промышленных технологий. Таким образом, можно констатировать, что вариант синтеза стеклообразных материалов (в частности, высокочистого кварцевого стекла) с введением

ХДРС оказался ограниченно пригодным для практического использования и применяется в настоящее время, в основном, для получения лабораторных образцов нелегированного монолитного и пористого прозрачного стекла небольших размеров и простой формы [12].

В. *Способ двойной переработки (комбинированный золь-гель процесс)*, предложенный А. Рабиновичем и др. [42] и развитый в корпорации AT&T (США) [43, 44] с целью получения высокочистых кварцевых преформ и опорных труб для вытяжки волоконных световодов. Сущность данного способа заключается в формировании кремнегелей с заданными параметрами из алкоксидов кремния путем кислотного гидролиза и поликонденсации с последующей термообработкой и механическим диспергированием до состояния активного порошка  $\text{SiO}_2$ . Тонкодисперсный порошок, рассеянный по фракциям, используется для приготовления литьевого шликера на водной основе.

Стеклообразные изделия по этому способу формируются путем центробежного литья аналогично существующим методам в керамической технологии с последующей сушкой и спеканием крупнопористых заготовок при повышенных температурах.

Очевидными недостатками данного способа являются: технологическая сложность процесса; необходимость введения механических операций дробления, отсева ксерогеля по фракциям, при которых возможно его загрязнение; высокие температуры спекания (до  $1700\text{ }^\circ\text{C}$ ) пористых монолитов до состояния прозрачного оптического кварцевого стекла. Несмотря на возможность получения крупногабаритных оптических деталей этот способ не получил широкого распространения.

С. *Введение в коллоидные системы, формируемые из алкоксидов кремния, после проведения реакций гидролиза и поликонденсации наполнителей в виде различных форм кремнезема-аэросилов, сферических частиц  $\text{SiO}_2$ , получаемых щелочным гидролизом, диспергированных кремнегелей* [9, 45]. Такой вариант дает возможность значительно повысить содержание твердой фазы в золях, целенаправленно сформировать мезопористую структуру геля и ксерогеля, получить прочные кремнегели требуемого размера и сложных форм. При введении кремнеземных наполнителей в алкоксидно-формируемые золи были получены смешанные коллоиды с широким распределением частиц по размерам (полидисперсные), обладающие специфическими структурными и реологическими свойствами, причем их параметры зависят от ряда переменных факторов – природы наполнителя, его концентрации, степени диспергирования, наличия растворителей, солей и т. п. Кроме того, введение аэросилов и сухих гелей в состав золя вызывает необходимость применения специальных методов активации, в частности, ультразвукового диспергирования и стабилизации.

Так, в статье исследователей фирмы Seiko Epson Corp. (Япония) [9] предложен и изучен один из вариантов нового золь-гель процесса, дающего возможность получения кварцевого стекла без посторонних включений, позволяющего преодолеть проблемы растрескивания и вспенивания. Это удалось сделать путем добавления в гидролизированный ТЭОС коллоидного кремнезема, полученного путем диспергирования ультрадисперсного коммерческого диоксида кремния «Aerosil OX-50» (Degussa, США) с удельной поверхностью  $50 \text{ м}^2/\text{г}$  и оптимизации технологических режимов процесса синтеза стекла. Было установлено, что для формирования мезопористой структуры в гелях, улучшения условий сушки и предотвращения растрескивания, содержание коллоидного  $\text{SiO}_2$  в золе должно находиться в пределах 50-60 %, вес., а pH смешанного золя не должен превышать 4,5-5 ед. Время гелеобразования удалось довести до 30 мин, период сушки при температуре  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  составил 10 суток, а стеклообразный прозрачный материал формируется при  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  после усадки в 25 %. Таким образом были получены заготовки кварцевого стекла в форме пластин и трубок с размерами, пригодными для практического применения, а из преформ, легированных  $\text{GeO}_2$ , было вытянуто оптическое волокно, однако чистота и однородность стекла оказались недостаточными для изготовления оптических элементов, а экспериментальные световоды имели большие потери в оптическом тракте.

Кварцевое стекло с нулевой пористостью было синтезировано с применением метода добавления наполнителя в алкоксидно-формируемые золи, получаемые путем кислотного гидролиза ТЭОС с последующей ультразвуковой гомогенизацией смешанного золя [21]. В качестве твердого наполнителя в растворы вводили аэросил А-175 в мольном отношении к ТЭОС от 0 до 1,5, pH золь доводили до 5 ед., а процесс гелеобразования и сушки проводили при комнатной температуре в закрытых стеклянных и тefлоновых сосудах. Сушку регулировали путем изменения скорости испарения с поверхности геля, а усадка гелей после сушки составляла 10-20 % от объема исходных растворов в зависимости от содержания в них аэросила. В работе установлено, что при введении аэросила выход конечного продукта (стеклообразного  $\text{SiO}_2$ ) достигает 25 %, т. е. повышается более чем в 2 раза по сравнению с алкоксидно-формируемым гелем при сохранении его монолитности, а стеклообразование происходит уже при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , о чем свидетельствует идентичность ИК-спектров термообработанных образцов и кварцевого стекла. Однако при температуре около  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается кристаллизация стекла с выделением  $\alpha$ -кristобалита, чему способствует медленный нагрев и длительные изотермические выдержки. Полученные образцы стекол имели небольшие размеры (до 20 мм в диаметре), а массовое содержание

ОН<sup>-</sup>-групп не удалось снизить менее  $8 \cdot 10^{-2}$  %, что вызывает вспенивание и пузырение стекла при нагреве выше 1150 °С.

Эти недостатки были преодолены в работах [22, 46], в которых описан процесс формирования монолитного кварцевого стекла, имеющего низкое содержание ОН<sup>-</sup>-групп (< 5 ppm). Золи были получены путем смешивания тетраэтилортосиликата, воды, соляной кислоты и аэросила в молярном отношении 1 : 22 : 0,01 : 1,25, далее при рН 3,7-4,5 происходило гелеобразование. Гели были высушены при температуре 60 °С после 5 дней созревания в синерезисной жидкости. Типичные физические параметры ксерогелей были следующими: площадь удельной поверхности пор около 440 м<sup>2</sup>/г; объем пор – 0,87 см<sup>3</sup>/г; средний радиус пор – 40 Å. Анализ с помощью РЭМ сколотой поверхности геля показал образование структуры слоистого типа. Прозрачное кварцевое стекло было получено путем спекания геля при температуре около 1500 °С в атмосфере гелия, однако серьезной проблемой, как указывают авторы [46], является растрескивание по слоям, которое наблюдается во время уплотнения гелей при термообработке. Для уменьшения вероятности растрескивания и максимального удаления групп ОН<sup>-</sup> с поверхности пор была разработана довольно сложная схема дегидроксилирования, включающая этапы термообработки в вакууме, в газовых средах (ССl<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>) и операции дехлорирования в атмосфере осушенного и очищенного кислорода (рис. 1.10).

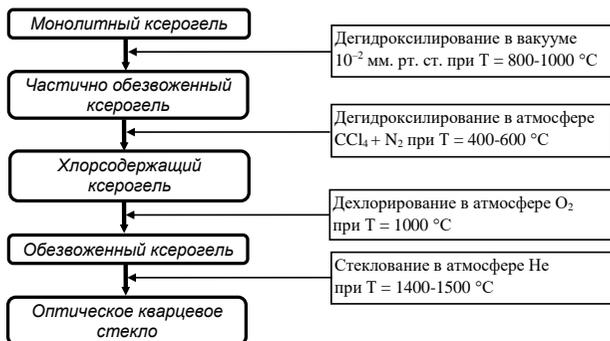


Рис. 1.10. Схема дегидроксилирования ксерогелей при получении оптического кварцевого стекла с использованием наполнителей

Различные варианты модифицирования алкоксидных зольей путем добавления ультрадисперсных частиц диоксида кремния были изучены авторами и других работ, где в качестве наполнителей применялись сфериче-

ские порошки  $\text{SiO}_2$ , синтезированные путем щелочного гидролиза ТЭОС [47], или аэросилы, получаемые плазменным гидролизом  $\text{SiCl}_4$  [48].

Таким образом представляется, что наиболее эффективным процессом для синтеза монолитного кварцевого стекла достаточных размеров и сложных форм является алкоксидный золь-гель процесс, модифицированный в части формирования смешанных золь-гелей путем введения ультрадисперсных наполнителей, что приводит к повышению выхода стеклообразного  $\text{SiO}_2$ , уменьшению вероятности растрескивания и вспенивания гелей в ходе термообработок, а также позволяет получать легированные стеклообразные материалы.

### **1.3. ПРОБЛЕМЫ ДЕГИДРАТАЦИИ ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ВЛИЯНИЕ ГАЗОВЫХ СРЕД НА ПРОЦЕССЫ СТЕКЛОВАНИЯ МИКРОАМОРФНЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ, ФОРМИРУЕМЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ**

Одной из основных проблем при получении оптического кварцевого стекла золь-гель методом является удаление примесей ОН-групп до момента вязкого течения и захлопывания пор. Наличие гидроксильных групп в составе пористых гельных заготовок выше  $\sim 0,01$  % приводит к образованию пузырей внутри стекла и даже вспениванию при термической обработке. Это явление препятствует получению высококачественного оптического стекла для электроники и оптики (фотошаблоны, подложки для оптоэлектронных приборов и ЖК-экранов, линзы, призмы и т. д.), особенно предназначенных для применения в области ультрафиолета (180-200 нм), где наличие групп ОН- приводит к значительному поглощению света [27].

При получении заготовок кварцевого стекла, предназначенных для вытягивания оптического волокна, проблема снижения содержания гидроксильных групп стоит еще острее.

Основные линии поглощения ионов  $\text{OH}^-$  проявляются в области частот  $3600$  и  $1600 \text{ см}^{-1}$  и отвечают валентному и деформационному колебаниям. Полосы поглощения, соответствующие обертонам и комбинации-

онным частотам лежат в ближнем ИК-диапазоне и в видимой области спектра и могут внести определенный вклад в потери.

Другой проблемой является пузырение и даже вспенивание кварцевого стекла во время повторного нагрева при вытягивании оптического волокна или огневой переработки при температурах выше 1700 °С. Е. Рабинович с сотрудниками [49] показали, что этот тип пузырения вызывается хлором, остающимся в структуре стекла во время дегидратации с использованием хлорсодержащих соединений. Известно, что методика осушки стекла с помощью хлорсодержащих соединений используется в технологии оптического стекла для удаления следов влаги из пористой заготовки и включает в себя операцию удаления примесей хлора перед стадией схлопывания пор с помощью потока очищенного и осушенного кислорода [22]. Далее спекание осушенных пористых заготовок осуществляют в атмосфере осушенного гелия при температурах 1250-1500 °С в зависимости от среднего размера пор в заготовке.

Существует альтернативный способ удаления групп  $\text{OH}^-$  из пористой заготовки с использованием различных фторсодержащих компонентов. Установлено, что введение ионов  $\text{F}^-$  в силикатно-кислородную сетку геля во время термообработки эффективно снижает концентрацию групп  $\text{OH}^-$  в гелемном стекле и предотвращает явления пузырения и вспенивания как на этапе первичной термообработки, так и при повторных операциях переплавки монолитного стекла [45, 50, 51].

Необходимо отметить, что введение ионов  $\text{F}^-$  в кремнекислородную сетку стекла приводит к изменению его оптических свойств. В частности, показатель преломления (ПП) кварцевого стекла при увеличении содержания фтора линейно уменьшается [27], причем на каждый мольный процент фтора ПП изменяется на 0,2 %.

Кроме того, введение ионов фтора приводит к изменению физико-механических, реологических и теплофизических параметров кварцевого стекла (вязкость, прочность, твердость, истираемость и др.).

Большим достоинством кварцевого стекла, легированного фтором, является его радиационная стойкость [52, 53, 54]. Особенную радиационную устойчивость показывают оптические волокна с сердечником из чистого кремнеземного стекла с фторсодержащей оболочкой [53]. Так, одномодовые волокна при исходном коэффициенте затухания  $< 1,6$  Дб/км на длине волны 1,3 мкм после облучения до суммарной дозы  $10^5$  рад имели коэффициент затухания только 5 Дб/км. Это указывает на необходимость разработки технологии изготовления опорных труб по золь-гель процессу с легированием стекла фтором.

В работе [52] установлено, что введение примеси фтора в стекло в количестве  $\sim 2$  вес. % приводит к снижению концентрации  $\text{E}'(\text{Si})$  цен-

тров, D(2) центров и центров атомарного водорода. Величина наведенного поглощения во фторсодержащих стеклах оказалась значительно ниже, чем в контрольных в диапазоне длин волн от 200 до 800 нм. Высказано предположение, что основной способ вхождения фтора в сетку кварцевого стекла связан с образованием спектроскопически неактивных центров типа  $\equiv\text{Si-F}$ , либо с образованием междоузельных молекул HF.

Кроме того, в работе [52] показано, что в состав предшественников D(2) центров входят немостиковые группы  $\equiv\text{Si-OR}$ , где R – атомы щелочных металлов. При введении фтора в сетку стекла происходит связывание атомов щелочных металлов в химически стабильные междоузельные молекулы RF, в результате чего уменьшается число предшественников D(2) центров и к тому же снижается вероятность кристаллизации стекла при повторных термообработках.

В ряде работ [55-57] было показано, что газовая атмосфера при нагреве также оказывает влияние на физико-химические параметры стекла, изменяя его вязкость и поверхностное натяжение, что, в свою очередь, влияет на процесс уплотнения при спекании порошкообразных стеклянных заготовок. Газы, состоящие из неполярных молекул (сухой воздух, сухой азот, гелий и водород), не оказывают влияния на величину поверхностного натяжения стекла. Газы же, состоящие из полярных молекул, такие, как водяные пары, двуокись серы, аммиак и хлористый водород снижают поверхностное натяжение стекла. Для плавленого кварца пары воды не оказывают значительного влияния на поверхностное натяжение при температурах от 1100 до 1300 °С. Это указывает на то, что в этом температурном интервале не происходит адсорбции паров воды на кислородную поверхность плавленого кварцевого стекла.

В работе [55] рассмотрено влияние атмосферы ( $\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$ ,  $\text{N}_2$ , воздух, HCl) на процесс спекания порошкообразных компонентов, состоящих из сферических частиц  $\text{SiO}_2$  средним размером 0,18 мкм. Перед экспериментами порошки отжигались при температуре 1000 °С в течение 5 ч на воздухе.

Было установлено, что пары воды при спекании снижают вязкость и величину поверхностного натяжения порошков  $\text{SiO}_2$  путем образования силанольных групп на поверхности частиц, причем вязкость  $\text{SiO}_2$  уменьшается больше, чем поверхностное натяжение. Показано, что кислород не оказывает влияния на скорость уплотнения, а HCl значительно затрудняет спекание компактов  $\text{SiO}_2$  из-за понижения величины поверхностного натяжения.

В обзорной статье Е. Рабиновича [58] рассматривается теория спекания стекла, в которой предполагается, что конечная плотность стекла ограничивается скоростью диффузии газов атмосферы, в которой проис-

ходит спекание. Таким образом, на начальной стадии спекания пористого стеклообразного материала схлопываются открытые каналы на поверхности и газ, содержащийся в закрытых порах, не может выйти наружу. По мере усадки образца газ в этих замкнутых порах сжимается. Когда давление газа внутри материала уравнивается с силами поверхностного натяжения, усадка прекращается. Следовательно, конечная плотность стекла зависит от величины диффузии газа в твердом теле. Чем ниже диффузионная способность газа, тем меньшую конечную плотность материала можно получить. При высокой диффузионной способности газа конечная усадка не лимитируется присутствием газа (например, He), при промежуточных значениях коэффициента диффузии газа кинетика его диффузии к поверхности контролирует скорость конечного схлопывания пор.

В данной работе рассматривается также влияние критического диаметра поры при постоянной температуре спекания и различных атмосфер в зоне спекания на вероятность образования пузырей. Критический диаметр  $d_c$  определяется либо в условиях, когда пора сжимается ( $d < d_c$ ) либо расширяется ( $d > d_c$ ) по мере повышения температуры. В соответствии с расчетами, выполненными для различных температур, при 1600 К (наиболее приемлемая температура для стеклования пористого тела) имеем:

$$d_c = -0,545 \cdot 10^{-3} + (0,297 \cdot 10^{-6} + 2,09 \cdot 10^2 K/CL)^{1/2},$$

где  $K = DS$  – проницаемость газа через стекло;  $D$  – коэффициент диффузии газа в стекле;  $S$  – растворимость газа в стекле;  $C = \Delta T / \Delta t$  – скорость подъема температуры;  $L$  – толщина стенки стекла, через которую диффундирует газ.

Полагая  $L = 0,1$  см,  $C = 1$  К/с,  $K(\text{He}) = 8,32 \cdot 10^{-7}$ ,  $K(\text{Ar}) = 2,27 \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/(см·с·атм·К) получаем для пузырька гелия  $d_c(\text{He}) = 500$  мкм, в то время как для пузырька аргона  $d_c(\text{Ar}) = 0,6$  мкм.

Отсюда становится понятным стремление разработчиков использовать гелиевую атмосферу при спекании пористых кварцевых заготовок.

#### • Дегидратация и очистка стекла с помощью соединений хлора

Сотрудниками фирмы Хитачи, Япония [59] разработан процесс, впервые позволивший получить кварцевое стекло золь-гель методом без пузырей. Этот процесс заключается в проведении термообработки высокопористого ксерогеля в различных средах в определенной последовательности. Основной операцией является удаление гидроксильных групп с поверхности пор с помощью газообразного хлора. Установлено, что обработка ксерогеля в атмосфере хлора до температур 600 °С не приво-

дит к заметному обезвоживанию полученного гелевого стекла. Эффект обработки хлором заметен выше  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  и при  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  содержание остаточной влаги уменьшается настолько, что ее невозможно обнаружить методом поглощения в инфракрасной области (рис. 1.11).

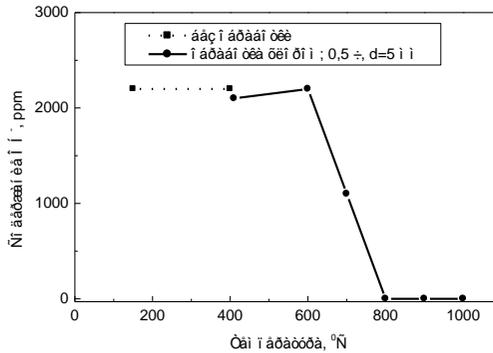


Рис. 1.11. Влияние температуры на количество остаточных групп  $\text{OH}^-$  в стекле при обработке в атмосфере хлора

Однако если спеченное стекло с удаленной остаточной влагой нагреть до высоких температур, то, вопреки ожиданиям, можно наблюдать образование пузырьков и даже вскипание. В данном случае причиной образования пузырьков является остаточный хлор в спеченном стекле. Явление удаления влаги путем обработки хлором можно объяснить реакцией замещения, протекающей между гидроксильными группами, химически адсорбированными на поверхности частиц геля и хлором. Хлор, заместивший гидроксильную группу, до проведения какой-либо обработки остается в спеченном стекле. Этот хлор очень просто удаляется, если стекло обработать в атмосфере водяных паров, но вместо хлора снова остаются гидроксильные группы. Для избежания этого, после замещения хлором гидроксильных групп, стекло подвергают термической обработке в среде кислорода. В данной работе было установлено, что содержание хлора в стекле, обработанном потоком  $\text{Cl}_2$ , составляет 2,1 % (вес.), а после обработки в потоке кислорода при  $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч уменьшается в 4 раза. Однако кислород, находящийся в порах, может при большой скорости нагрева также приводить к пузырению стекла за счет закупоривания газа в порах при вязком течении в момент захлопывания пор. Для того, чтобы избежать этого явления, авторами было предложено проводить конечную операцию спекания гелевого стекла в атмосфере очищенного и осушенного гелия. Коэффициент диффузии гелия в кварцевом стекле при температуре

1000 °С приблизительно в  $10^9$  раз больше коэффициента диффузии кислорода, поэтому остаточный газ, заключенный в порах, легко диффундирует через стекло, в результате получается очень чистое кварцевое стекло без пузырей, пригодное для вытягивания оптического волокна. Остаточное содержание ионов гидроксила в таком стекле составило менее  $5 \cdot 10^{-7}$  %, а оптические потери были ниже 4 Дб/км на длине волны 0,8 мкм. Полная схема получения гелевого кварцевого стекла, предназначенного для вытягивания оптического волокна, приведена на рис. 1.12.

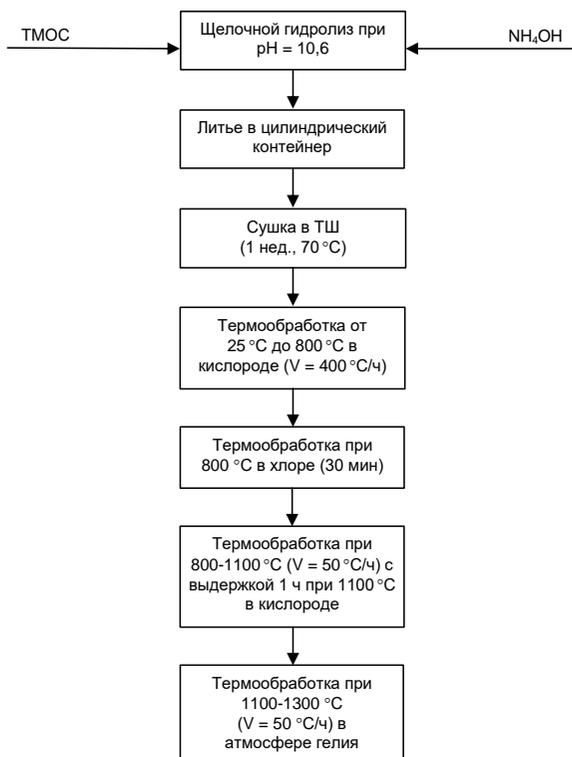


Рис. 1.12. Схема получения заготовок для вытягивания оптического волокна [59]

Способ удаления влаги из заготовок для вытягивания оптического волокна, полученных путем гиперкритической сушки с использованием автоклава и двуокиси углерода и последующей обработки в газовом ре-

акторе, описан в работе [60]. Аэрогель диаметром 80 мм и длиной 220 мм помещается в кварцевую трубу газового реактора, который продувается вначале потоком осушенного и очищенного кислорода для выгорания органических примесей, оставшихся после гидролиза олигомеров этоксида кремния в щелочной среде (амин), затем в течение короткого промежутка времени включается ток молекулярного хлора (800 °С, 30 мин) для удаления групп  $\text{OH}^-$  с поверхности пор и далее опять система продувается потоком осушенного кислорода для удаления адсорбированного аэрогелем хлора. Эта операция проводится при повышении температуры от 800 до 1100 °С в течение 8 ч. Окончательное спекание стержня до состояния монолитного беспористого стекла осуществляется при подъеме температуры от 1100 до 1250 °С в атмосфере осушенного и особо чистого гелия в течение 4-х часов. Весь процесс обработки в газовой среде и спекания геля до состояния стекла занимает приблизительно 14 ч.

Аналогичная технология сушки заготовок для производства оптического стекла описана в работе [61]. В данном случае пористые заготовки подвергались термообработке в атмосфере, содержащей 1-5 % хлора и 99-95 % гелия или кислорода при температурах 700-1000 °С, а спекание осуществляли в атмосфере чистого He при температурах около 1200 °С и выше.

В лаборатории компании «Корнинг Гласс Уоркс», США (проф. Г.В. Шерер) разработан процесс получения стекла из коллоидных частиц аэросилов, диспергированных в органических жидкостях [62]. В качестве исходного вещества был использован аэросил марки «ОХ-50» фирмы Degussa (США) с удельной поверхностью 50 м<sup>2</sup>/г со средним размером частиц 80 -100 нм. Диспергатором служил *n*-пропанол, а неполярным растворителем – хлороформ. Спирт адсорбируется на высушенной поверхности  $\text{SiO}_2$  преимущественно путем образования водородной связи с изолированными силанольными группами. Спирт является стерическим барьером, препятствующим коагуляции коллоида, так что суспензия с 13 % (объемных)  $\text{SiO}_2$  остается вязкой (<50 сПз) в течение нескольких недель. Для гелеобразования суспензии применяют добавление аминов или аммиака с очень низкой концентрацией (от 10<sup>-6</sup> до 10<sup>-3</sup> моль), которые депротонируют силанольные группы, формируя отрицательно заряженную поверхность частицы  $\text{SiO}_2$  и четвертичный ион аммония ( $\text{NR}_3\text{H}^+$ ) в растворе. В среде растворителя с малой диэлектрической постоянной предпочтительно образование ионной пары. Четвертичный ион аммония, таким образом, служит в качестве “мостика”, электростатически связывая вместе соседние отрицательно заряженные центры на поверхности частиц  $\text{SiO}_2$ .

В патенте США [63] описан способ производства оптического стекла высокого качества по золь-гель процессу без пузырей и вскипания

даже после вторичного нагрева с использованием разновидности очистки и осушки ксерогелей в атмосфере, содержащей  $\text{Cl}_2$  или хлорсодержащих компонентов. Особенностью заявляемого способа является установленный факт, что практически полное обезвоживание заготовок стекла происходит только в довольно узком интервале удельной поверхности пористых образцов, а именно, в интервале  $70 - 100 \text{ м}^2/\text{г}$ . Авторами показано, что при удельной поверхности образцов более  $700 \text{ м}^2/\text{г}$  содержание групп  $\text{OH}^-$  составляет  $>10^{-4} \%$ , при  $S_{\text{уд}} < 70 \text{ м}^2/\text{г}$  оно становится значительно меньшим  $1 \cdot 10^{-4} \%$ . Отсюда авторами разработаны режимы и последовательность операций обезвоживания пористых заготовок, а также концентрация хлорсодержащих соединений в газах-носителях. Вначале необходим этап окисления остаточной органики и ее удаление из пор при температурах  $400-800 \text{ }^\circ\text{C}$ , а затем этап снижения удельной поверхности тела, который происходит при нагреве до температур  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  в атмосфере кислорода. Первоначальная удельная поверхность образцов составляла  $800 \text{ м}^2/\text{г}$ , а при термообработке до  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  снижалась до  $100 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Этап хлорирования осуществляли в смеси  $\text{He}/\text{Cl}_2$  или  $\text{SOCl}_2/\text{He}$ , или  $\text{CCl}_4/\text{He}$  при температурах  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение  $1-10 \text{ ч}$ , а спекание осуществляли в атмосфере гелия при  $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ . В полученном стекле содержание  $\text{Cl}_2$  достигало  $4000 \text{ ppm}$ , что не вызывает пузырения стекла при термообработке. Однако при вторичной обработке (плавление в горелке, вытягивание волокна) этот остаточный хлор может вызывать пузырение и вспенивание и его требуется удалить. Для успешного удаления групп  $\text{OH}^-$  из пористой заготовки достаточно содержания  $1 \%$   $\text{Cl}_2$  в смеси хлор-гелий, однако в этом случае увеличивается длительность процесса. Увеличение содержания  $\text{Cl}_2$  до  $10 \%$  позволяет на порядок сократить время процесса дегидратации пористых образцов.

Трубчатые образцы заготовок для вытягивания оптического волокна со ступенчатым распределением показателя преломления (SI fiber preforms) были получены с использованием комбинированного метода (кислый гидролиз ТЭОС плюс аэросил марки «ОХ-50» (Degussa)) и центробежного литья в цилиндрический контейнер, где происходил процесс динамического гелеобразования. Сформированный таким образом гель был высушен и термообработан до  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , после чего был пропитан изнутри спиртовым раствором тетраэтоксигермания. Для удаления групп  $\text{OH}^-$  трубчатый гель нагревали в атмосфере  $\text{Cl}_2$  при  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , проводили дехлорирование в атмосфере  $\text{O}_2$  при  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  и спекали до состояния монолитного беспористого стекла в атмосфере  $\text{He}$  при температуре  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Полученное таким образом стекло имело содержание групп  $\text{OH}^-$  около  $72 \text{ ppm}$  ( $7,2 \cdot 10^{-3} \%$ ) и оптические потери в нем составляли  $16,7 \text{ Дб/км}$  при  $850 \text{ нм}$  [9].

В работах Р. Классена (фирма «Филипс», ФРГ) [16, 64, 65] предложен метод получения чистых заготовок кварцевого стекла в форме стержней с использованием коллоидной технологии. Исходным материалом для процесса был выбран коммерческий продукт марки «Degussa Aerosil OX-50» (удельная поверхность  $50 \text{ м}^2/\text{г}$  и средний размер частиц  $\text{SiO}_2$  10-100 нм). На основе исходного порошка аэросила были приготовлены водные суспензии с концентрацией твердой фазы 50-58 %, которые имели низкую вязкость. Эти суспензии легко перемешиваются и выливаются в литьевую форму в виде цилиндра из полимерного материала. Для быстрого гелеобразования коллоида были применены добавки малых количеств (2 %) солей, содержащих ионы фтора ( $\text{NH}_4\text{F}$ ), дающие суспензии с высокими тиксотропными свойствами. После отделения от литьевой формы заготовки были высушены в течение нескольких часов при температурах 20-100 °С. Усадки заготовок при сушке составляли 7-9 %. Далее заготовки помещали в специальную реакционную камеру, в которой проводили их очистку от примесей и влаги, а также спекание до состояния монолитного бездефектного стекла при температурах 1400-1450 °С. Схема реакционной камеры и газовой системы приведена на рис. 1.13.

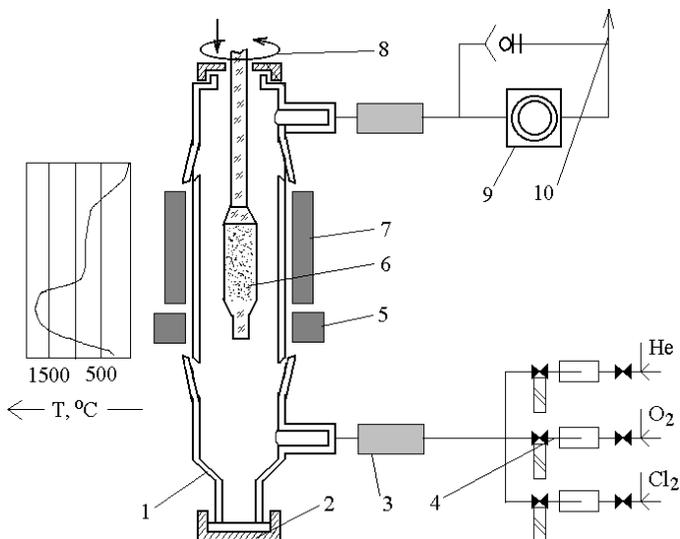


Рис. 1.13. Аппаратура для спекания: 1 – кварцевый реактор; 2 – окно; 3 – фильтр; 4 – газовая система; 5 – печь силитовая (1500 °С); 6 – пористая заготовка; 7 – печь очистки; 8 – двигатель; 9 – вакуумный насос; 10 – выхлоп

Основной операцией при получении особо чистого кварцевого стекла является удаление примесей (в том числе примесей переходных металлов и воды). Ввиду малого пути диффузии примесей внутри субмикронных частиц они могут быть удалены так же как и примеси, адсорбированные на поверхности пор. Этот процесс хорошо известен в технологии производства оптического волокна. Заготовка нагревается в течение 4-х ч. Силовые группы и переходные элементы образуют летучие соединения, которые транспортируются через пористую заготовку и поверхность образца, и далее уносятся потоком в систему утилизации. Добавка хлора была около 10 % для очистки и 1 % для спекания. Очистка производилась смесью хлор – кислород, а до температуры 800-1000 °С в хлорсодержащей атмосфере (Cl<sub>2</sub>, SOCl<sub>2</sub>) спекание в смеси хлор-гелий. В табл. 1.1 приведены данные нейтроноактивационного анализа состава заготовок до очистки и после очистки и спекания стекла.

Таблица 1.1

**Концентрация примесей в составе кварцевых заготовок**

Примеси	Концентрация примесей перед очисткой (ppm)	Концентрация примесей после очистки (ppb)
Na	2100	88
K	1300	100
Ba	9	9
Zr	10	8
Mo	21	5
W	3	0,2
Cr	350	2,6
Ni	170	3,1
Fe	670	30
Co	1,6	0,05
Cl	195	325 ppm
ОН	200	20

Примечание. 1 ppm = 10<sup>-4</sup> %; 1 ppb = 10<sup>-7</sup> % (мас.)

Очищенная заготовка уплотняется до монолитного кварцевого стекла путем вязкого течения субмикронных частиц под действием сил поверхностного натяжения. Это происходит путем зонного спекания при температурах 1400-1500 °С при перемещении в зону спекания со скоростью 1-100 мм/мин. Поток газов для очистки и спекания контролируется

с помощью ротаметров (гелий и кислород) и выключаемой капиллярной трубки для хлора (постоянное давление). Образец монтируется на кварцевом стержне, который медленно движется вниз. Ниже  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  усадка не наблюдается даже после нагрева в течение нескольких часов. Вследствие созревания по Освальду кварцевые частицы заготовки содержат узкодисперсные поры (средний диаметр  $\sim 70\text{ нм}$ ). Рис. 1.14 показывает снижение объема и размеров пор с повышением температуры спекания при постоянной скорости (10 мм/мин).

В результате разработанной технологической схемы получено прозрачное кварцевое стекло с неровностями поверхности менее  $0,3\text{ мкм}$ . Показатель преломления стекла, полученного при спекании заготовки в атмосфере He при температуре  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , был  $n_D = 1,4588$ , после обработки в смеси He/ $\text{Cl}_2$   $n_D = 1,4596$ . Кроме того, было установлено, что спекание образцов в атмосфере газов, содержащих фтор, позволило резко снизить температуру стеклования (до  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), а показатель преломления такого стекла меньше ( $n_D = 1,4520$ ).

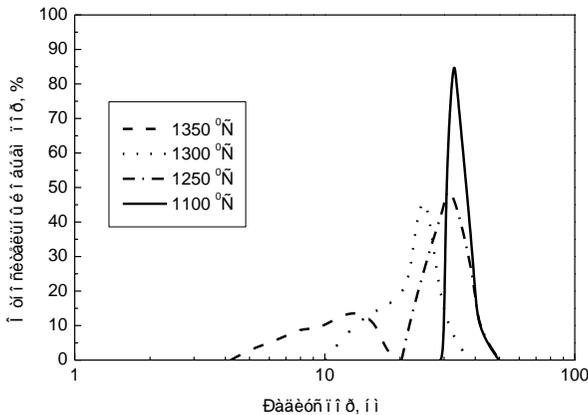


Рис. 1.14. Зависимость радиуса пор от температуры спекания

Исследователями фирмы AT&T Bell Laboratories (США) были проведены эксперименты по влиянию условий дегидратации и спекания на распределение примесей в кварцевом стекле, полученном по золь-гель методу [66]. В качестве исходного продукта использовался коммерческий золь марки «Cab-O-Sil», а также золь марки «Cab-O-Sil», в который добавляли 1 % (вес.)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с целью демонстрации эффективности

газовой очистки пористого геля от примесей железа. Термообработку пористых ксерогелей осуществляли в кварцевой трубе в проточной системе. Обработку от примесей, в частности,  $\text{Fe}^{2+}$  осуществляли в атмосфере 10 % и 80 % He при температурах 700-1000 °С, а спекание в атмосфере 10 %  $\text{O}_2$ / 80 % He/ 10 %  $\text{Cl}_2$  при температуре 1400 °С. Установлено, что образцы, спекаемые в атмосфере He- $\text{Cl}_2$ , были прозрачными, в них не наблюдалось пузырей и дефектов, а образцы, спекаемые в атмосфере  $\text{O}_2$ /He/ $\text{Cl}_2$ , имели сердцевину коричневого цвета за счет неполного удаления железа. Содержание Fe в исследуемых образцах до и после обработки в хлорсодержащей атмосфере показано в табл. 1.2.

Таблица 1.2

**Содержание железа в образцах кварцевого стекла  
в зависимости от условий обработки [66]**

Образец	Содержание Fe, ppb до обработки хлором	Содержание Fe, ppb после обработки хлором
Пористое стекло, процесс VCVD	350	4
Cab-O-Sil	1120	40
Cab-O-Sil + 1 % $\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,67 %	39

Летучесть хлоридов – основных примесей, находящихся в пористой структуре при 1000 К, приведена в табл. 1.3.

Таблица 1.3

**Парциальное давление оксидов**

Оксид (твердый)	Хлорид (газ)	Парциальное давление оксида (атм.) $1000 \text{ K}, \text{PO}_2 = 10^{-6}, \alpha_{\text{оксида}} = 1$
$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{NaCl}$	$1,2 \cdot 10^6$
$\text{CuO}$	$\text{CuCl}_2$	$8,6 \cdot 10^1$
$\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{VCl}_3$	$6,3 \cdot 10^1$
$\text{CaO}$	$\text{CaCl}_2$	$1,1 \cdot 10^1$
$\text{NiO}$	$\text{NiCl}_2$	$9,1 \cdot 10^{-1}$
$\text{GeO}_2$	$\text{GeCl}_4$	$8,3 \cdot 10^{-2}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{FeCl}_2$	$3,5 \cdot 10^{-2}$

TiO <sub>2</sub>	TiCl <sub>4</sub>	6,2·10 <sup>-3</sup>
MgO	MgCl <sub>2</sub>	5,8·10 <sup>-3</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>	1,0·10 <sup>-3</sup>
SiO <sub>2</sub>	SiCl <sub>4</sub>	6,2·10 <sup>-7</sup>

Таким образом было установлено, что в результате обработки пористых заготовок в хлорсодержащей атмосфере содержание примеси железа уменьшается в 20-100 раз в зависимости от первоначального содержания и природы пористой заготовки ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 24 \cdot 10^{-7} \%$  после обработки в течение 3-х ч). То же самое можно сказать и о других примесях щелочных, щёлочно-земельных и переходных металлов, поглощающих излучение в видимой и УФ-областях спектра. Одним из важных условий снижения уровня примесей является обеспечение низкого парциального давления  $\text{O}_2$  при термообработке.

#### • Дегидратация стекла с использованием фторсодержащих компонентов

Способ обезвоживания пористого стекла с помощью  $\text{NH}_4\text{F}$  впервые был описан в работе [67]. Обработка фторидом аммония заключалась в пропитке высушенных на воздухе пористых стеклянных пластин 30 %-ным водным раствором  $\text{NH}_4\text{F}$  при комнатной температуре в течение 20 мин. Затем избыток соли с поверхности пластин смывали дистиллированной водой, пластины сушили в термощкафу при 110 °С в течение 10 мин, охлаждали до комнатной температуры и погружали в 1N раствор  $\text{HNO}_3$  для фиксирования ионов  $\text{F}^-$  в пористой структуре стекла. Затем следовала повторная сушка при 110 °С в течение 15 мин, образцы помещали в специальный сосуд и нагревали на воздухе от 100 до 300 °С в течение 30 мин, а далее помещали в вакуумную печь, где нагревали до 800 °С и выше, последовательно выдерживания через сто градусов в течение 30 мин.

Было установлено, что обработанное ионами  $\text{F}^-$  пористое стекло имеет удельную поверхность 105 м<sup>2</sup>/г в отличие от необработанного стекла, имеющего удельную поверхность 190 м<sup>2</sup>/г, а пик 2,72 мкм, соответствующий колебаниям групп  $\text{OH}^-$  на кривой ИК-спектра образцов, обработанных раствором  $\text{NH}_4\text{F}$  и высушенных в вакууме при температурах 800-1000 °С, практически отсутствует (рис. 1.15).

В работе [68] изучено влияние ионов фтора на золь-гель процесс с помощью методики ядерного магнитного резонанса и рамановской спектроскопии. Установлено сильное влияние ионов фтора на процесс гелеобразования и формирования пористой структуры. Эксперименты проводились на системе тетраметилортосиликат – вода – метанол, в

которую вводили ионы фтора в виде соли NaF, а гелеобразование изучали при постоянной температуре 23 °С и pH = 6,4. Показано, что даже концентрация ионов F<sup>-</sup> менее 5·10<sup>-5</sup> М оказывает значительный эффект на время гелеобразования (например, введение раствора NaF в золь в количестве 10<sup>-3</sup> М уменьшает время гелеобразования от 33 ч до нескольких минут). Кроме того, ионы фтора оказывают сильное влияние на время сушки (оно сокращается) и на пористую структуру высушенных гелей. Добавки NaF в количестве 2,5·10<sup>-4</sup> моль в золь SiO<sub>2</sub> увеличивают средний радиус пор в ксерогеле в два раза, а объем микропор уменьшается почти в четыре раза. Авторами высказано предположение, что ионы фтора повышают координационное число кремния от 4 до 5, тем самым увеличивая рыхлость структуры, как и в случае ионов OH<sup>-</sup>, а реакция замещения групп OR в кремнийорганических соединениях протекает по механизму формирования промежуточных активированных комплексов\*, способствующих образованию более реакционных (электрофильных) частиц кремния, которые могут быстрее реагировать с добавочными силанольными группами, приводя к увеличению скорости полимеризации. Кроме того, введение ионов F<sup>-</sup> уменьшает содержание воды в ксерогелях, делая поверхность пор в них “гидрофобной”, что уменьшает вспенивание и пузырение стекла при его дальнейшей термической обработке.

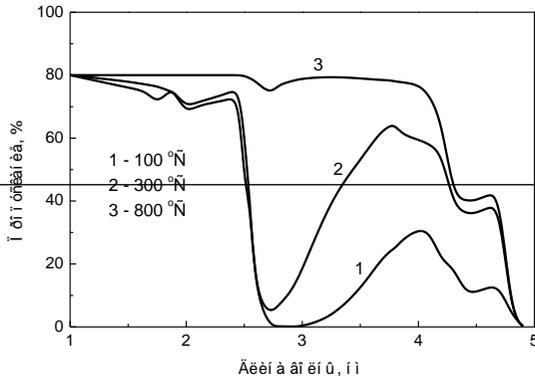
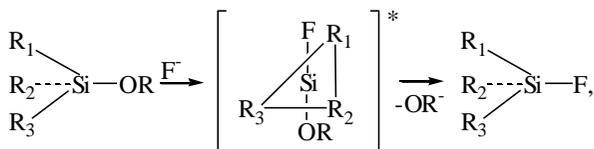


Рис. 1.15. ИК-спектр пропускания образцов пористого стекла, обработанного фторидом аммония



В работе [69] изучены проблемы усадки и разбухания гелей, полученных из алкоксидов кремния с добавками в золь ионов  $\text{F}^-$ . Авторами установлено, что наличие ионов фтора в системе влияет не только на скорость гидролиза и гелеобразования, но и на удельную поверхность полученных ксерогелей, а следовательно, на их механическую прочность и повышение выхода годных изделий при сушке, и также на скорость сушки. Кроме того, было показано, что наличие ионов фтора в составе ксерогелей уменьшает и даже исключает проблемы пузырения и вспенивания при спекании ксерогелей до состояния монолитного кварцевого стекла. Это связывается с выделением из пористой структуры ксерогеля в процессе термообработки газообразных соединений фтора:  $\text{HF}$  и  $\text{SiF}_3$ , которые эффективно взаимодействуют с группами  $\text{OH}^-$  на поверхности пор и способствуют удалению их в виде водяного пара. Анализ газов, выделяемых фторированным ксерогелем, показал наличие в атмосфере печи паров  $\text{HF}$  и  $\text{SiF}_3$  в температурном интервале  $400\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$  в зависимости от концентрации ионов  $\text{F}^-$  в исходной смеси. Кривые относительной интенсивности испускаемых газов приведены на рис. 1.16.

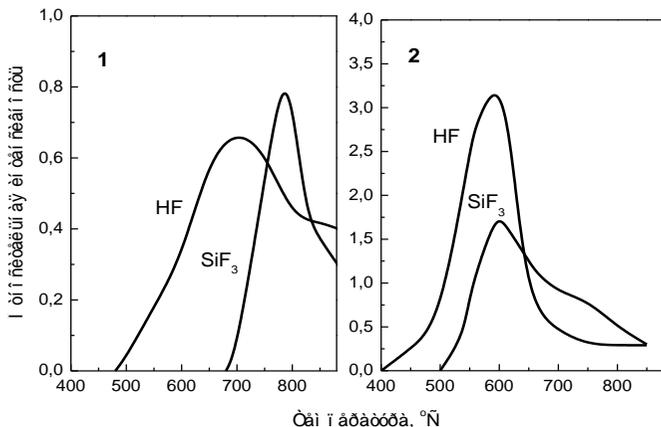


Рис. 1.16. Анализ испускаемых газов для образцов  $\text{SiO}_2$  с различным содержанием фтора: 1 – 1 % F; 2 – 7 % F

В работе Р. Классена [70] описан способ получения монолитного кварцевого стекла из коллоида. Образцы в виде стержней были получены экструзией с использованием в качестве исходных материалов аэросила марки «Degussa aerosil OX-50» и фторида аммония, введенного в состав коллоидной системы путем импрегнирования. После выгорания органического биндера пористые образцы были пропитаны 1 %-ным водным раствором  $\text{NH}_4\text{F}$ , высушены и спечены до состояния монолитного кварцевого стекла в установке зонной плавки. Установлено, что введение ионов фтора в состав стекла в количестве  $\sim 0,2\%$  снижает температуру спекания стекла приблизительно на  $100^\circ\text{C}$  по сравнению с нелегированными образцами (рис. 1.17).

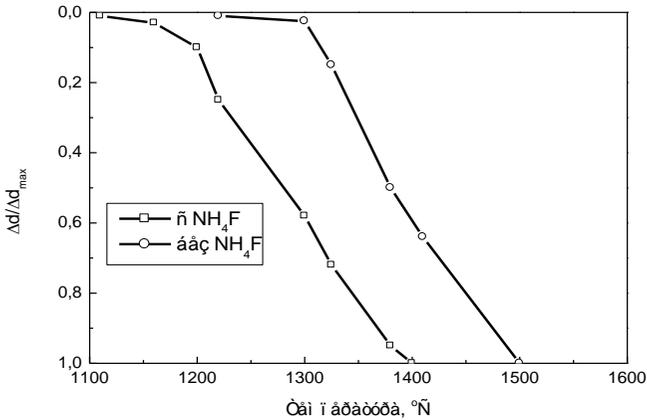


Рис. 1.17. Влияние малых количеств добавок фторида аммония на процесс спекания пористой заготовки

В японской заявке [71] описан способ осушки пористой заготовки из чистого кварцевого стекла в атмосфере, содержащей одновременно  $\text{SiF}_4$  и  $\text{Cl}_2$ . Указывается, что такая обработка способствует удалению влаги (в исходной заготовке  $\text{H}_2\text{O} \leq 1\%$ ) и примесей металлов (в исходной заготовке  $\leq 10$  ppm). Заготовку помещают в трубчатую печь (труба из кварцевого стекла высокой степени чистоты), нагревают при температуре 1000-1400 °C в атмосфере, содержащей 70-95 моль. %  $\text{SiF}_4$ , 5-20 моль. %  $\text{Cl}_2$ , остальное – инертный газ (рис. 1.18).

После обработки в газовой атмосфере пористую заготовку спекают при температуре 1400 °C и получают высококачественное кварцевое стекло с высоким содержанием фтора при  $\text{H}_2\text{O} \leq 100$  ppm и примесей металлов  $\leq 10$  ppm. Из спеченной заготовки вытянуто оптическое волокно диаметром 120 мкм, длиной 500 м и потери в нем составили  $< 0,3$  Дб/км при  $\lambda = 1,55$  мкм.

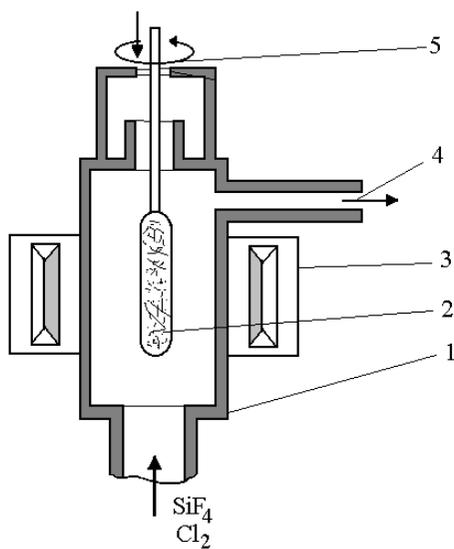


Рис. 1.18. Аппаратура для спекания пористых заготовок  $\text{SiO}_2$ : 1 – кварцевый реактор; 2 – пористая заготовка; 3 – печь; 4 – выход газов; 5 – двигатель с перемещением вниз



## **Глава 2**

# **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРЕМНЕЗЕМОВ В СИСТЕМЕ «ЗОЛЬ-ГЕЛЬ- СТЕКЛООБРАЗНОЕ ТВЕРДОЕ ТЕЛО»**

С точки зрения физико-химических представлений эволюция микроаморфного кремнезема от золя до стеклообразного состояния проходит через ряд этапов, в результате которых формируются новые или трансформируются предшествующие фазы. Каждый этап эволюции сопровождается изменением термодинамических параметров, агрегатного состояния, химического и фазового состава, переходом на более высокий уровень упорядоченности структурных составляющих аморфно-кремнеземной системы. Классификация дисперсных подсистем, рассматриваемых в данной главе, по агрегатному состоянию приведена в табл. 2.1.

Таблица 2.1

**Классификация дисперсных подсистем по агрегатному состоянию при эволюции микроаморфных кремнезёмов**

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Обозначение физического состояния	Название подсистемы	Химический состав
Жидкая	Жидкая	Ж/Ж	Эмульсия	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , $\text{H}_3\text{O}^+$ , $\text{Cl}^-$
Твердая	Жидкая	Т/Ж	Золь	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , $\text{H}_3\text{O}^+$ , $\text{Cl}^-$
Жидкая	Твердая	Ж/Т	Гидрогель	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , $\text{H}_3\text{O}^+$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{OH}^-$ (F)
Газообразная	Твердая	Г/Т	Ксерогель	$\text{SiO}_2\text{-OH}$ , (F)
Твердая	Твердая	Т/Т	Стекло	$\text{SiO}_2$

Из рассмотрения табл. 2.1 видно, что в ходе эволюции происходит постепенный переход от свобододисперсных микрогетерогенных подсистем (эмульсии, золь) к связнодисперсным (гелю, стеклу) [25].

## 2.1. ИСХОДНЫЕ РЕАГЕНТЫ, ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА И ФОРМИРОВАНИЯ СТЕКЛООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Основой всех описываемых в монографии стеклообразных материалов является высокочистый диоксид кремния, формируемый в соответствии с реакциями гидролиза ТЭОС и дальнейшей поликонденсации коллоидных частиц в пористые и монолитные материалы. В качестве базовой системы путем теоретического анализа и предварительных экспериментов, как наиболее перспективная, была выбрана система  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$ ; модифицирующими добавками в формируемые золи служили ультрадисперсные кремнеземы (аэросилы). Исходными компонентами для создания цветных, активированных ионами переходных и редкоземельных элементов кварцевых стекол и нанокомпозитов путем легирования кремнеземной основы выбирали соответствующие соли – в основном хлориды и нитраты металлов. Степень чистоты химических соединений, основных и вспомогательных материалов, используемых для синтеза в каждом конкретном случае, определялась исходя из соображений назначения будущего материала или изделия, экономики и применимости для разработки опытно-промышленных и реальных производственных технологий.

Аэросил (пирогенный кремнезем) представляет собой аморфный диоксид кремния в виде порошка, состоящий из сферических частиц коллоидных размеров с высокой удельной поверхностью [72] (рис. 2.1).

Типичные свойства некоторых марок пирогенного кремнезема (аэросила), выпускаемых Ка-

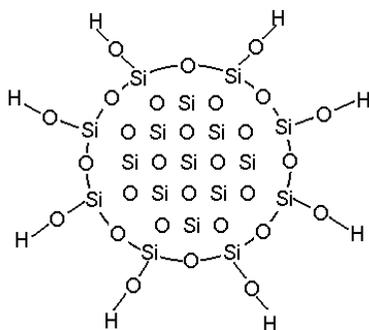


Рис. 2.1. Структура частицы аэросила

лушским химическим заводом (Ивано-Франковская обл., Украина), и аэросила Т30 производства фирмы WACKER-Chemie GmbH (Германия) приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

### Химический состав и физические свойства аэросилов

Показатели	Марки аэросила		
	А-175	А-300	Т30
Нормативный документ	ГОСТ 14922-77	ГОСТ 14922-77	Рекламный проспект
Внешний вид	Рыхлый белый порошок	То же	То же
Удельная поверхность (БЭТ), м <sup>2</sup> /г	175 ± 25	300 ± 30	300 ± 30
Средний размер частиц, нм	10-40	5-20	7,0
Массовая доля SiO <sub>2</sub> , %	99,9	99,9	>99,8
Массовая доля Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %, не более	0,003	0,003	0,003
Массовая доля Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %, не более	0,05	0,05	0,05
Массовая доля TiO <sub>2</sub> , %, не более	0,03	0,02	<0,003
pH суспензии	3,6-4,3	3,6-4,3	3,6-4,3
Массовая доля соляной кислоты (HCl), %, не более	0,025	0,025	0,025
Массовая доля влаги, %, не более	1,5	1,5	1,5
Потери в массе при прокаливании, %, не более	1,0	1,0	1,0
Насыпная плотность, г/л	40-60	40-60	40
Массовая доля крупных частиц (грита), %, не более	0,04	0,04	–

Модифицированные схемы золь-гель синтеза стеклообразных материалов содержат ряд специфических операций, требующих особых условий их проведения, нестандартного оборудования и специальной оснастки. К ним относятся процессы сушки влажных гелей, обработки ксерогелей в газовых средах и спекания дегидроксилированных гелей в контролируемых условиях.

Для получения крупноразмерных заготовок плоской формы (диски, пластины) были разработаны контейнеры для сушки влажных гелей, вы-

полненные из оргстекла со стеклянной крышкой, состоящей из нескольких пластин, позволяющих регулировать скорость испарения жидкостей из тела геля [73].

Сушка крупногабаритных и длинногабаритных гелей требует специальных приспособлений, так как большая масса влажного геля приводит к его саморазрушению. Для извлечения из промывочной жидкости и сушки таких гелей было предложено и реализовано устройство [74] для сушки в подвешенном состоянии.

## 2.2. ФОРМИРОВАНИЕ ЗОЛЕЙ В ПОЛИДИСПЕРСНОЙ КОЛЛОИДНО- КРЕМНЕЗЕМНОЙ СИСТЕМЕ

Одним из основополагающих этапов при синтезе объемных стеклообразных материалов, от которого в значительной степени зависит возможность получения конечного продукта с заданными параметрами, является процесс формирования золя. Во-первых, необходимо изучить физико-химические особенности смешанных (гибридных) золеобразных систем, получаемых путем введения в гидролизаты ТЭОСа кремнеземных наполнителей (аэросилов), определить их реологические свойства, установить зависимость их параметров от ряда переменных факторов – природы наполнителя, его концентрации, степени диспергирования и т. д.

Первым этапом формирования гибридного золя является получение стабильной диспергирующей среды путем полного гидролиза ТЭОС в водной системе с кислотным катализатором, состоящей из частиц гидратированного кремнезема.

В работе изучены два варианта формирования золей из алкоксидов:

- 1) гидролиз ТЭОС и поликонденсация в среде органического растворителя (этанол) – *гомогенный* гидролиз;
- 2) гидролиз ТЭОС и поликонденсация в водной среде без применения органических растворителей – *гетерогенный* гидролиз.

В результате экспериментов были оптимизированы объемные соотношения компонентов при проведении гомогенного и гетерогенного вариантов проведения гидролиза ТЭОС, установлены температурно-временные параметры и технологические режимы проведения процессов гидролиза и поликонденсации.

Исходные параметры изучаемых систем и условия проведения процессов гидролиза и поликонденсации приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3

**Параметры систем и условия проведения процессов гидролиза  
и поликонденсации**

Разновидность гидролиза	Система	Объемное соотношение компонентов	Время протекания процесса, мин	рН	Температура процесса, °С		Доп. условия
					начальная	конечная	
Гомогенный гидролиз	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH--H}_2\text{O--HCl}$	100:350:100:10	20	2,5	20	50	Механическое перемешивание
Гетерогенный гидролиз	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{--H}_2\text{O--HCl}$	100:250:10	40	2,5	20	55	Интенсивное механическое перемешивание

Гидролиз ТЭОС в условиях взаимосмешиваемой системы  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH--H}_2\text{O}$  проходит практически без механического воздействия, в то время как для осуществления гетерогенного процесса требуется интенсивное перемешивание лопастной мешалкой (скорость вращения > 200 об/мин). При интенсивном перемешивании в системе ТЭОС – вода формируется эмульсия этилсиликата в воде, во много раз увеличивается поверхность контакта и гидролиз ТЭОС на начальном этапе происходит в поверхностном слое сферических капель. В результате реакции гидролиза образуется этанол и через определенное время (10-15 мин) двухфазная система Ж/Ж превращается в монофазную, границы раздела исчезают и дальнейший гидролиз идет по гомогенному механизму. При гетерогенном варианте гидролиза формируемый гидратированный кремнезем в золе имеет большую концентрацию, кроме того, исключение растворителей уменьшает степень загрязнения системы неконтролируемыми органическими и неорганическими примесями.

Полученные путем гидролиза ТЭОС и поликонденсации силанолов алкоксидные золи являются исходными подсистемами для создания гибридных золей путем введения в них модифицирующих наполнителей – аэросилов.

Формирование гибридных золей осуществляли путем введения в гидролизаты ТЭОС аэросилов различных типов путем механического, ультразвукового (УЗ) и смешанного (механическое перемешивание плюс УЗ) диспергирования.

Как известно [3], аэросилы и кремнеземы представляют собой агрегированные системы, содержащие плотные гидроксिलированные или гидратированные агрегаты частиц  $\text{SiO}_2$ , адсорбированные газы, технологические примеси (Cl,  $\text{Me}_x\text{O}_y$  и др.) Поэтому диспергирование наполнителей в золях и формирование стабильных коллоидов с требуемыми параметрами представляет собой комплексную задачу. В данном разделе приводятся и обсуждаются результаты проведенного экспериментального исследования по оптимизации процесса ультразвукового диспергирования на примере введения в алкоксидно-формируемый золь аэросилов А-175 и А-300.

Исследование проводили при изменении следующих переменных факторов: времени диспергирования аэросила, концентрации аэросила, изменения pH среды. Параметром оптимизации была выбрана степень диспергирования аэросила, определяемая относительной величиной осадка в капилляре ультрацентрифуги.

Для получения однородно-диспергированных твердожидкостных систем чаще всего применяют ультразвуковые (механохимические) методы воздействия на коллоиды, позволяющие в достаточно короткие сроки формировать стабильные смеси с требуемыми параметрами [76]. Так как золи представляют собой коллоидно-химические системы с четко выраженной границей раздела фаз, то УЗ-излучение направлено на разрушение конгломератов коллоидных частиц и их гидратных оболочек. Кроме того, ультразвуковые волны при прохождении через жидкость всегда вызывают появление пузырьков газа, образующихся вследствие ультразвуковой кавитации. В итоге происходит дегазация жидкости и удаление газов, адсорбированных на разветвленных поверхностях кремнеземов, что также сказывается на физико-химических свойствах коллоидных систем.

Гибридные коллоидно-кремнеземные системы, состоящие из частиц различной природы, отличаются специфическими тиксотропными свойствами. Наличие силанольных групп на поверхности близко расположенных соседних частиц способствует образованию между ними водородных связей [77]. Возникновение при этом трехмерной решетчатой структуры, состоящей из частиц диоксида кремния, обуславливает нарастание вязкости во времени при их стоянии. При приложении малых сдвиговых напряжений относительно слабые водородные связи разрушаются (тиксотропный эффект).

Эффект обратимого слипания частиц проявляется в водных и гибридных золях при стоянии в течение нескольких дней, однако эти системы полностью восстанавливают прежние значения вязкости при механических воздействиях, прикладываемых к ним в течение 5-10 мин (встряхивание сосуда с землем или УЗ-активация). Тиксотропия не оказы-

вает практического влияния на свойства и параметры рассматриваемых в работе микроаморфных кремнезёмов, однако её наличие необходимо учитывать при разработке технологических процессов синтеза стеклообразных материалов.

Для изучения степени диспергирования аэросилов в жидких средах была разработана методика контроля с использованием ультрацентрифуги ЦГ 2-12. Скорость вращения ротора 12000 об/мин. Гибридные золи, подвергшиеся диспергированию на установке ультразвуковой УЗО-44 с различным временем обработки, заливали в микрокапилляры и помещали в ротор ультрацентрифуги. После вращения в течение 15 мин капилляры извлекали и по высоте осадка рассчитывали степень диспергирования агломератов:

$$D = h_{oc}/h_{cm},$$

где  $h_{oc}$  – высота осадка в капилляре;  $h_{cm}$  – высота столба золя.

Для повышения степени диспергирования был использован способ совмещения УЗ-активации и механического разбивания конгломератов лопастной мешалкой (комбинированное диспергирование) [78]. Технологические параметры и режимы проведения процессов диспергирования приведены в табл. 2.4 для аэросилов марок А-175 и А-300.

Таблица 2.4

**Технологические параметры и режимы проведения процессов диспергирования**

Тип аэросила	Объем смеси, мл	Время диспергирования, мин	Частота УЗВ, кГц	Мощность УЗ-воздействия, Вт	Температура смеси, °С	Скорость механ. мешалки, об/мин
А-175	750	180	44	400	35	80
А-300 (Т30)	720	120	44	400	40	120

Из рассмотрения кривых рис. 2.2 видно, что продолжительность процесса до полного диспергирования аэросилов при УЗ-воздействии составляет 3-5 ч, при этом температура смеси повышается до 50-60 °С, происходит испарение растворителей, концентрирование коллоидов, что приводит к самопроизвольному гелированию смеси. Комбинированный метод диспергирования золя более оптимален для формирования однородных стабильных коллоидных систем, однако, как было установлено экспериментально, крупные агломераты в незначитель-

ной степени остаются в обработанной твердожидкостной системе, что требует дополнительных средств их удаления в случае получения высокооднородных особо чистых стеклообразных материалов, в частности, оптического кварцевого стекла. Для полного исключения из системы агломератов слипшихся частиц аэросилов, грита и пылевидных частиц было применено центробежное (ЦБ) сепарирование (скорость вращения ротора – 3000 об/мин, время сепарации 1,0-1,5 ч). Параметры гибридных зелей, получаемых после операций УЗ-активации с механическим перемешиванием и ЦБ-сепарации твердых крупных частиц, приведены в табл. 2.5.

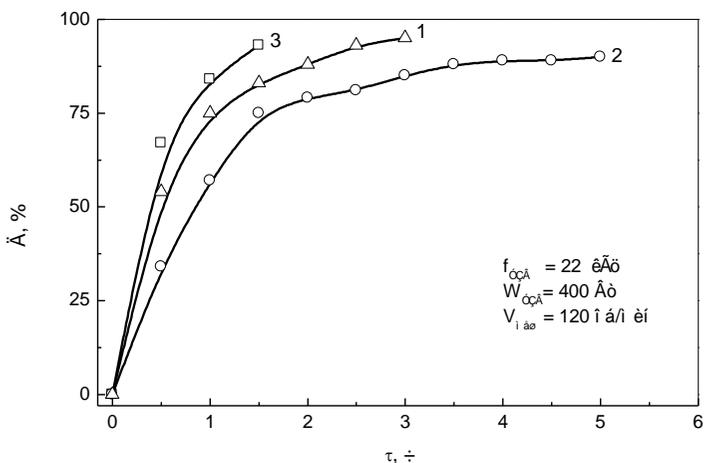


Рис. 2.2. Зависимость степени диспергирования агломератов в гибридных зелях от продолжительности УЗ-обработки: 1 – А-175; 2 – А-300; 3 – совмещение УЗ-обработки и механического перемешивания (А-175 и А-300)

Таблица 2.5

**Параметры гибридных зелей, получаемых после УЗ-активации и ЦБ-сепарации агломератов, грита и пылевидных включений**

Дисперсная среда	Тип наполнителя	Общее содержание SiO <sub>2</sub> в золе, г/л	pH	Примечание
Гетерогенно-гидролизированный ТЭОС	А-175	10,5	3,5	Время ЦБ-сепарации 1 ч

Окончание табл. 2.5

Дисперсная среда	Тип наполнителя	Общее содержание SiO <sub>2</sub> в золе, г/л	pH	Примечание
Гомогенно-гидролизованый ТЭОС	A-300	14,0	3,0	Время ЦБ-сепарации 1 ч
Гомогенно-гидролизованый ТЭОС	T30	14,5	3,0	Время ЦБ-сепарации 1,5 ч

### 2.3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПЕРЕХОДА

Реологию золь-гель перехода изучали на примере золей, параметры которых приведены в табл. 2.6 в зависимости от ряда основных переменных факторов: типа и концентрации наполнителя, степени диспергирования аэросила, концентрации гелеобразователя.

Таблица 2.6

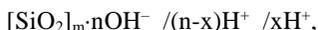
#### Параметры алкоксидных и смешанных золей

Тип наполнителя	Общее содержание SiO <sub>2</sub> в золе, г/100 мл	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /с	Режим УЗ-активации	Время самопроизвольного гелеобразования, ч
Без наполнителя	5,7	1,02	3,2	–	120
Аэросил А-175	10,5	1,04	8,2	44 кГц, 400 Вт, 2 ч	45
Аэросил А-300	14,0	1,06	12,0	44 кГц, 400 Вт, 2 ч	62

Из рассмотрения экспериментальных кинетических кривых вязкости смешанных золей (рис. 2.3) можно заключить, что самопроизвольное гелирование происходит в течение 1-3 суток в зависимости от наличия в системе агломератов частиц, а для алкоксидно-формируемых золей за это время наблюдается незначительное по-

вышение вязкости. В то же самое время для гидрозолей, сформированных из аэросила в водной среде, вязкость практически не меняется, они остаются стабильными при стоянии в течение 3-4 месяцев. Это можно объяснить относительно малой активностью плотных частиц SiO<sub>2</sub>, покрытых гидратной оболочкой, в то время как гидроксильированные частицы, сформированные путем гидролиза ТЭОС и поликонденсации и имеющие меньшие размеры, при столкновении слипаются за счет процессов поликонденсации, формируя агломераты и микрогели.

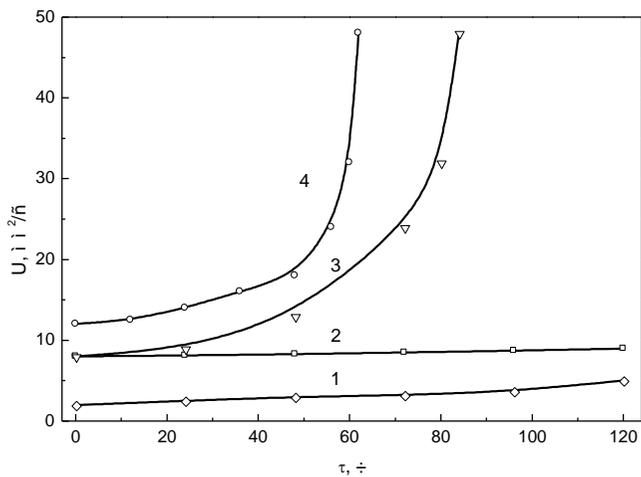
В двойном электрическом слое на поверхности частиц, находящихся в растворе, в качестве потенциалопределяющих ионов выступают ионы H<sup>+</sup>:



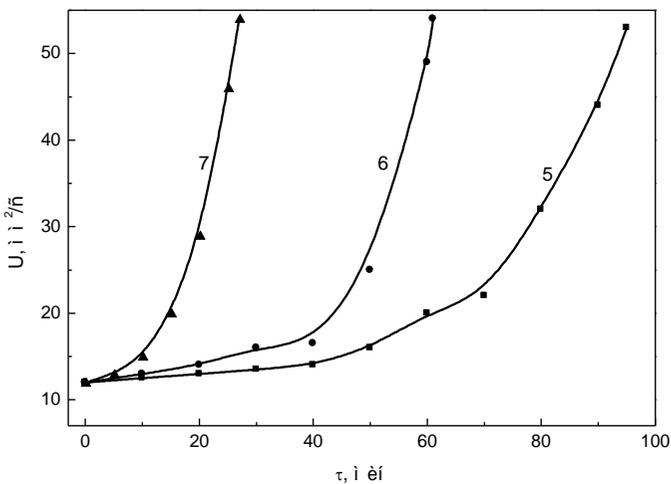
поэтому введение в золи ионов OH<sup>-</sup> приводит к быстрой коагуляции гидроксильированных частиц кремнезема за счет нейтрализации ионов H<sup>+</sup> и ускорения реакции поликонденсации, причем в смешанных золях этот процесс носит более сложный характер за счет наличия 2-х типов частиц в ультрадисперсной системе.

Введение в золи аммиачного раствора в десятки и сотни раз уменьшает время затвердевания системы, причем на кинетических кривых появляются три участка с разным углом наклона, характеризующим три стадии гелеобразования (рис. 2.3).

На начальной стадии процесса гелеобразования, когда золь еще проявляет свойства ньютоновской жидкости, отдельные частицы кремнезема соединяются в цепочки, образуя фазу микрогеля (рис. 2.4), однако его концентрация мала и на кривых вязкости эта стадия почти не заметна (1 участок кинетической кривой на рис. 2.3). По мере формирования более крупных образований в золе вязкость его значительно увеличивается (2 участок – переходная зона, рис. 2.3) и, наконец, когда процесс гелеобразования охватывает весь золь и жидкотвердая система превращается в твердожидкую с включением всей жидкой фазы в состав геля, вязкость системы резко возрастает и золь превращается в вязкоупругое тело с бингамовским поведением, твердость и прочность которого медленно растет (участок 3 кинетической кривой, рис. 2.3).



а)



б)

Рис. 2.3. Кинетические кривые вязкости зелей: а) самопроизвольное гелеобразование; б) при добавлении раствора аммиака. 1 – золь алкоксидный без аэросила; 2 – золь из аэросила А-300; 3 – золь смешанный с наполнителем А-175; 4 – золь смешанный с наполнителем А-300; 5 – концентрация  $\text{NH}_4\text{OH}$  – 0,05 N; 6 – концентрация  $\text{NH}_4\text{OH}$  – 0,1N; 7 – концентрация  $\text{NH}_4\text{OH}$  – 0,5 N (золь смешанный с наполнителем А-300)

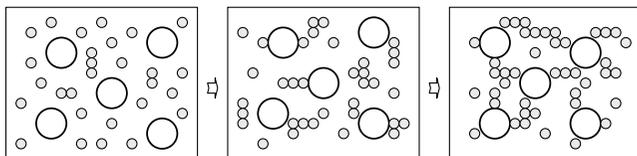


Рис. 2.4. Модель формирования гибридного объемного силикагеля: А – смешанный золь; В – фаза микрогеля; С – фаза гибридного геля

При изменении типа наполнителя-модификатора (А-175 или А-300) в смешанном золе зависимость реологии его гелеобразования от рН при остальных одинаковых условиях также существенно изменяется. Наличие в составе аэросила А-300 большей доли частиц с малыми размерами ( $d_{cp} = 7$  нм) в отличие от А-175 ( $d_{cp} = 14$  нм) приводит к более быстрому гелированию из-за более разветвленной поверхности и их большего числа в единице объема (рис. 2.5), в результате чего образуется более однородный гель. Таким образом, с точки зрения формирования высокооднородных стеклообразных материалов предпочтительнее использовать аэросилы с частицами кремнезема меньших размеров, однако, это может приводить к более вероятному растрескиванию и разрушению сформированных гелей на стадиях сушки и спекания.

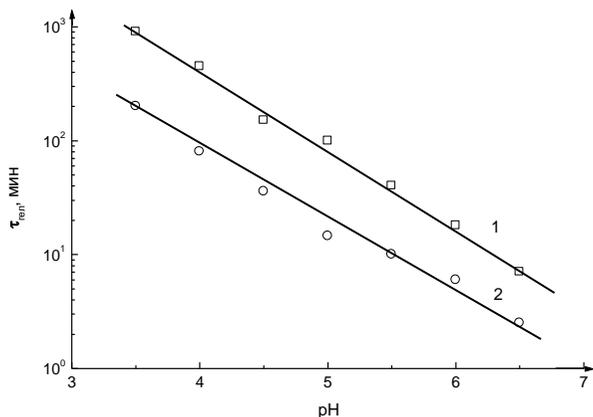


Рис. 2.5. Зависимость времени гелеобразования от рН среды и типа наполнителя: 1 – А-175; 2 – А-300

Исходя из вышесказанного, можно полагать, что гелеобразование гибридной коллоидно-кремнеземной системы происходит, в основном, за счет более активной алкоксидно-формованной составляющей – гидроксидированных частиц кремнезема, при затвердевании включающей в свой состав более крупные плотные частицы аэросила, также образующие с ним химические связи и скрепляющие их наподобие цементирующей фазы, а фазовый переход золь-гель для смешанной системы можно представить в виде двумерной модели (рис. 2.4), причем жидкая фаза включает в себя смесь воды и этанола, в которой находятся ионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{OH}^-$ , а доля твердой фазы (свежесформированного скелета кремнезема) составляет 13-15 % по объему. Такой гидрогель является достаточно жестким и полупрозрачным, опалесцирующим твердожидким телом, прочность и твердость которого достаточна для дальнейших манипуляций.

## 2.4. ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОЦЕССОВ СОЗРЕВАНИЯ ОБЪЕМНО-ФОРМОВАННЫХ ГЕЛЕЙ

Во время созревания геля продолжают процессы упрочнения микроструктуры. Созревание происходит в объеме интермицеллярной жидкости или в искусственной жидкой среде с увеличением прочности геля [12].

Процесс созревания геля изучали с использованием различных вариантов:

- созревание в литьевой форме в синерезисной жидкости при комнатной и повышенной температурах;
- созревание в жидких средах при заливке гелей в литьевых формах;
- созревание при извлечении гелей и помещении их в жидкую среду;
- созревание гелей в потоке жидкости.

В качестве заливочных сред использовали дистиллированную воду, водные растворы кислот ( $\text{HF}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) и аммиака.

Эксперименты проводили на образцах гелей дисковой, стержневой и трубчатой формы, синтезированных с наполнителем – аэросилом А-175.

В качестве переменных параметров были выбраны: время созревания ( $\tau_{\text{созр.}}$ ), температура заливочной жидкости ( $T_{\text{созр.}}$ ), концентрация активной составляющей заливочной жидкости ( $C_{\text{акт.}}$ ). Параметрами опти-

мизации служили линейная усадка образцов в жидкости и процент выхода целых образцов после операции созревания.

В табл. 2.7 приведены суммарные результаты экспериментальных исследований по этапу созревания. Из анализа таблицы можно сделать заключение, что наиболее оптимальными жидкостями для созревания являются дистиллированная вода, а также слабые растворы плавиковой кислоты и щелочи. Созревание в интермицеллярной жидкости при комнатной температуре не приводит к получению достаточно прочных для дальнейших манипуляций гелей, при повышении температур до 60-100 °С происходит растрескивание гелей на куски, вероятнее всего за счет быстрого испарения легколетучих растворителей (этанол) из внутренних областей геля. Повышение температуры и концентрации активной составляющей среды, при созревании гелей в растворах HF, NH<sub>4</sub>OH и щавелевой кислоты, приводит к растравливанию кремнекислородного каркаса и разрушению целостности гелей. Однако применение фтористо-водородной и щавелевой кислот в качестве дополнительной заливочной жидкости после выдержки гелей в воде определенное расчетное время позволяет получать прочные гели с большим выходом годных (целых) заготовок.

Таблица 2.7

**Результаты экспериментальных исследований процесса созревания кремнегелей дисковой формы ( $D_{нач} = 80$  мм,  $h_{нач} = 10$  мм)**

Среда для созревания геля	Переменные параметры			Параметры оптимизации		Результат
	$t_{созр.}$ , ч	$T_{созр.}$ , °С	$S_{акт.}$ , %	Усадка, %	Выход целых образцов, %	
Интермицеллярная жидкость	16	20	–	2,0	100	Гели целые
	16	60	–	10,0	50	Часть гелей растрескалась
	10	100	–	–	0	Гели рассыпались на куски
H <sub>2</sub> O	6	20	–	3,0	100	Гели целые
	16	20	–	6,0	100	Гели целые
	48	20	–	8,5	100	Гели целые
	72	20	–	9,5	90	Трещины в гелях
	16	60	–	10,0	40	Трещины в гелях

Окончание табл. 2.7

Среда для созревания геля	Переменные параметры			Параметры оптимизации		Результат
	$\tau_{\text{созр.}}$ , ч	$T_{\text{созр.}}$ , °C	$S_{\text{акт.}}$ , %	Усадка, %	Выход целых образцов, %	
HF	6	20	0,5	3,0	50	Часть гелей треснула Трещины, растравливание Рассыпались на куски Рассыпались на куски
	16	20	1,0	3,5	0	
	6	20	2,5	–	0	
	6	40	1,0	–	0	
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6	20	1,0	2,0	50	Загрязнение органическими остатками Трещины
	16	20	1,0	2,5	10	
	6	20	2,0	2,5	10	
	6	40	2,0	–	0	
NH <sub>4</sub> OH	6	20	10,0	3,5	100	Гели целые Часть гелей треснула Трещины в гелях Рассыпались на куски
	16	20	10,0	8,5	50	
	6	20	20,0	4,0	0	
	6	40	10,0	–	0	

После выдержки в дистиллированной воде влажный гель помещают в ванну с плавиковой кислотой концентрации 0,01N-0,02N и выдерживают в ней в течение 1-1,5 ч. При этом поверхность блок-геля модифицируется вследствие расширения пор в приповерхностных слоях геля, что приводит при дальнейшей сушке к созданию благоприятных условий для удаления паров воды и спирта из тела геля и уменьшению вероятности растрескивания, во-вторых, введение ионов фтора в объем геля благоприятствует удалению связанной воды на стадии спекания, что ведет к снижению вспенивания и растрескивания стекла.

Пропитка геля после его выдержки в воде раствором щавелевой кислоты способствует удалению воды из тела геля при сушке, значительно уменьшает время дегидратации и вероятность растрескивания гелей. Выбор концентрации кислоты обусловлен следующими факторами: при  $S_{\text{акт.}} < 1\%$  не происходит влияния на параметры сушки, однако при этом гель загрязняется органическими радикалами, при  $S_{\text{акт.}} \geq 5\%$  поверхность геля неравномерно растрескивается, что вызывает эффект коробления при сушке и спекании геля. Время пропитки щавелевой кислотой составляет 1-1,5 ч, что вполне достаточно для диффундирования ее в крупнопористую структуру гидрогеля. Механизм удаления воды из геля при использовании щавелевой кислоты связан со взаимодействием

$C_2H_2O_4$  с гидроксильными группами кремнекислородного каркаса геля на этапе дегидроксилирования, что приводит к дополнительной конденсации частиц  $SiO_2$ , а продукты реакции удаляются из геля в виде паров воды и  $CO_2$  [27].

Основными технологическими примесями в составе интермицеллярной жидкости являются этанол, ионы гидроксила и аммония, используемые для дестабилизации золя при гелеобразовании. Концентрацию этанола в воде определяли с помощью жидкостного хроматографа ХМЛ-8 при трех сменах воды в течение 3-х суток. Объем заливочной жидкости составлял 1000 мл, образцы гелей имели цилиндрическую форму ( $l_{нач} = 80$  мм,  $D_{нач} = 10$  мм). Одновременно проводили определение pH промывочной среды. Результаты измерений приведены на гистограмме (рис. 2.6), из которой следует, что количество этанола, выдавливаемое из тела геля за счет синерезиса и удаляемое за счет диффузии и обмена с водой, со временем уменьшается, и за трое суток составляет около 10 % от первоначального, а pH после выдержки геля в воде после 2-ой водосмены далее практически не изменяется, что свидетельствует о преимущественном удалении ионов из пористой гелевой структуры в течение 1,5-2 суток.

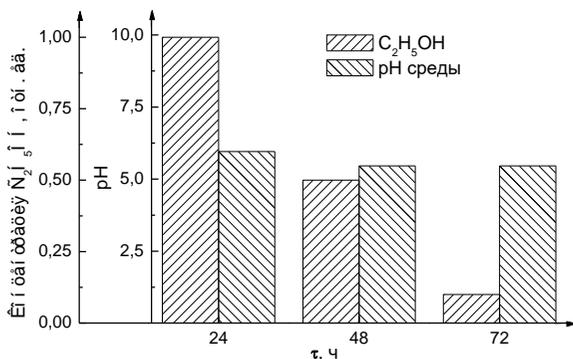


Рис. 2.6. Зависимость содержания этанола в воде и величина pH промывочной жидкости от времени выдержки

Дальнейшая выдержка геля в воде приводит к явлению разбухания геля, уменьшению его механической прочности и растрескиванию на куски на последующих стадиях термообработки.

Для заготовок гелей в форме стержней и трубок при выдержке их в воде в течение времени более 48 ч наблюдается значительное трещинообразование, обусловленное влиянием масштабного фактора, при кото-

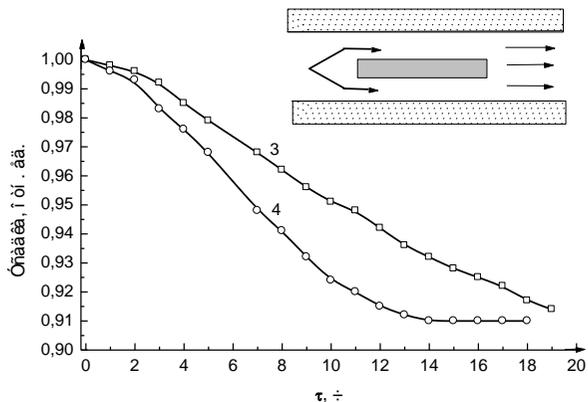
ром в торцевых частях гелей этанол замещается водой быстрее, чем в центральной части, в результате чего трубки и стержни, сформированные методом центробежного литья, приобретают бочкообразную форму и даже растрескиваются в литьевой форме. Для исключения этого явления были проведены эксперименты по выдержке заготовок в ламинарном потоке жидкости с помещением геля соосно в широкую трубу, или непосредственно в литьевой форме (для трубчатых образцов), при прокачке вдоль оси заготовки дистиллированной воды. Как известно, характер потока жидкости определяется с учетом числа Рейнольдса (Re):

$$\text{Re} > (\psi_{cp} \cdot d \cdot \rho) / \eta, \quad (2.1)$$

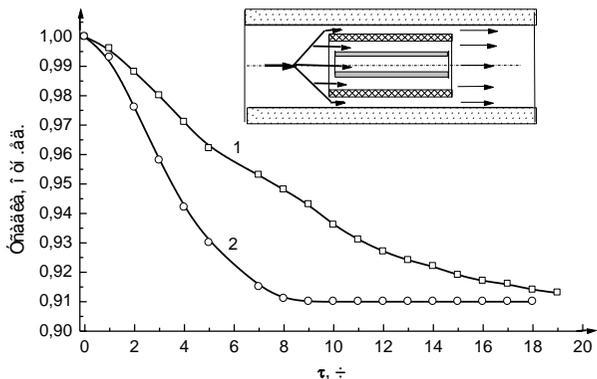
где  $d$  – диаметр трубы;  $\rho$  – плотность прокачиваемой жидкости;  $\eta$  – динамический коэффициент вязкости;  $\psi_{cp} = Q/S$ , где  $Q$  – объемный расход жидкости;  $S$  – площадь поперечного сечения трубы. При  $\text{Re} \geq 2320$  поток жидкости из ламинарного превращается в турбулентный [79].

Поскольку заготовка геля имеет открытую пористость, то это дополнительно способствует при высоких скоростях возникновению турбулентности. Выдержка заготовки в турбулентном потоке, как показали результаты эксперимента, приводила к его разрушению за счет явлений кавитации и неоднородности усадки. Из предварительных экспериментов было найдено, что объемный расход жидкости, прокачиваемой через образец геля для эффективного удаления загрязнений, должен быть не менее 0,8-1,2 см<sup>3</sup>/с, что по расчетам для реальных условий приводит к значению числа  $\text{Re} \ll 2000$ .

Время выдержки в ламинарном потоке воды определяли экспериментально для каждой скорости потока и размера заготовки на основе измерений поперечных размеров (диаметра стержня, толщины стенки трубки) в течение времени прокачки. Из рассмотрения зависимостей усадки образцов гелей (рис. 2.7) можно сделать заключение, что при выдержке гелей в ламинарном потоке время усадки до постоянных размеров без потери формы и растрескивания сокращается почти вдвое по сравнению с созреванием образцов в стационарных условиях. Кроме того, установлено, что за счет эффективного удаления примесей и увеличения среднего просвета пор при динамическом способе промывки время сушки сокращается на 20-30 %. Применение этапа созревания стержневых и трубчатых образцов гелей в потоке жидкости позволило сократить общее время процесса синтеза кварцевого стекла, уменьшить в нем концентрацию примесей и повысить его качество [80].



а)



б)

Рис. 2.7. Зависимость величины усадки при выдержке в воде: а) трубчатого образца геля ( $d_{\text{внеш}} = 28$  мм,  $d_{\text{внутр}} = 18$  мм,  $l_{\text{нач}} = 110$  мм); б) стержневого образца геля ( $d = 28$  мм,  $l_{\text{нач}} = 110$  мм); 1, 3 – стационарная выдержка в воде; 2 – выдержка в ламинарном потоке при  $\psi_{\text{cp}} = 0,2$  см/с,  $T = 20$  °С; 4 – выдержка в ламинарном потоке при  $\psi_{\text{cp}} = 0,05$  см/с,  $T = 20$  °С

## 2.5. ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ СУШКИ ОБЪЕМНО-ФОРМОВАННЫХ ГЕЛЕЙ

Кинетику сушки формованных кремнегелей изучали с помощью электронных весов-влагомера ВВ-02 в диапазоне 20-150 °С с точностью измерения массы  $\pm 0,5$  г. Образцы помещали на чашу весов в открытом состоянии и в картонных коробках (контейнерах).

Экспериментальные исследования процессов сушки проводили в статических условиях при комнатной температуре и динамических (при обтекании образцов ламинарным потоком воздуха, возникающем за счет явления конвекции при нагреве образцов снизу), причем измерение потери массы при сушке и измерение линейных размеров (усадку) осуществляли при различных температурах. Кроме того, было изучено влияние формы образцов на процессы, проходящие при сушке. Абсолютные изменения массы и диаметра дисковых образцов ( $D = 80$  мм,  $h = 10$  мм) определяли при различных температурах ( $T_1 = 20$  °С,  $T_2 = 60$  °С,  $T_3 = 100$  °С) и относительной влажности 45-50 %.

Экспериментально установлено, что соотношение **этанол/ТЭОС** при синтезе ксерогелей с использованием аэросила Т-30 в четырехкомпонентной системе  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$  также влияет на величину линейной усадки при сушке гелей (60 °С, 7 дней). Наибольшая линейная усадка характерна для образцов, получаемых с меньшим количеством растворителя (рис. 2.8). Это связано, скорее всего, с увеличением прочности кремнекислородной сетки, более однородной структурой глобулярного каркаса и большим удельным объемом пор.

Из рассмотрения кривых потери массы и усадки гелей (рис. 2.9) следует основной вывод, что скорость сушки в значительной степени зависит от температуры. На кривых зависимости изменения массы дисковых образцов от продолжительности процесса дегидратации (при 20 °С) можно выделить три участка: 1 – период быстрого падения массы, который сопровождается равномерным уменьшением поперечного размера; 2 – переходная зона и 3 – период медленного уменьшения массы. Причем надо отметить, что после завершения 1-го периода уменьшения массы образца линейные размеры его практически не меняются. Т. е. в начальной стадии сушки скорость испарения жидкости из тела геля постоянна и совпадает со скоростью изменения линейных размеров, т. е. скоростью сжатия пористой структуры. Жидкость заполняет поры геля полностью и объемная усадка

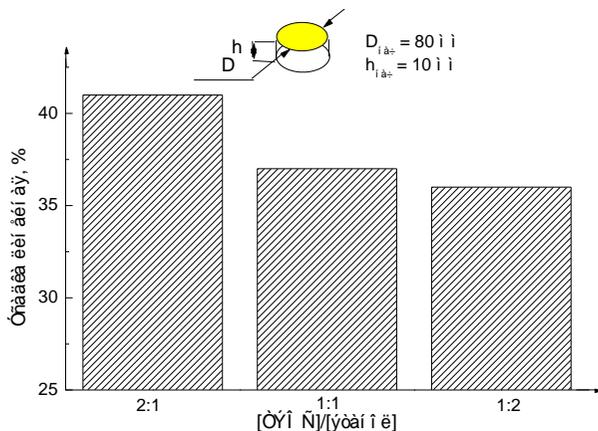


Рис. 2.8. Влияние величины мольного отношения ТЭОС/этанол на величину усадки при сушке гелей (60 °С)

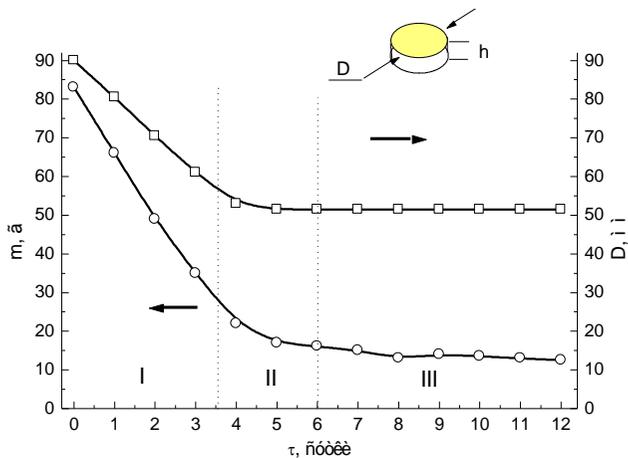


Рис. 2.9. Кинетика сушки образцов гелей в стационарных условиях (Т = 20 ± 2 °С; отн. вл. 50 %)

геля равна объему испарившейся жидкости. По мере усадки геля и продолжающих проходить в нем процессов созревания, прочность и твердость его растет. В переходном периоде начинается уход менисков жидкости вглубь геля и транспорт ее к поверхности осуществляется за счет течения

по поверхности пор. В это время происходит незначительная усадка за счет процессов поликонденсации и упрочнения стенок пор. В третьем периоде транспорт к поверхности и удаление жидкости осуществляется за счет процессов испарения и диффузии пара по поверхности пор. В этот период линейные размеры гелей не изменяются, а потеря массы становится незначительной. Самым критическим периодом является переходный период, когда силам капиллярного давления  $\Delta P$  должны противостоять упрочненные стенки кремнекислородного каркаса.

Если гель рассматривать как агломерат сферических частиц радиуса  $R$ , расположенных неупорядочено (рис. 2.10), то среднее координационное число  $\langle k \rangle$  может быть определено из следующего выражения [32]:

$$\langle k \rangle = 2 \exp[2,4(1 - p)], \quad (2.2)$$

где  $p$  – доля пор.

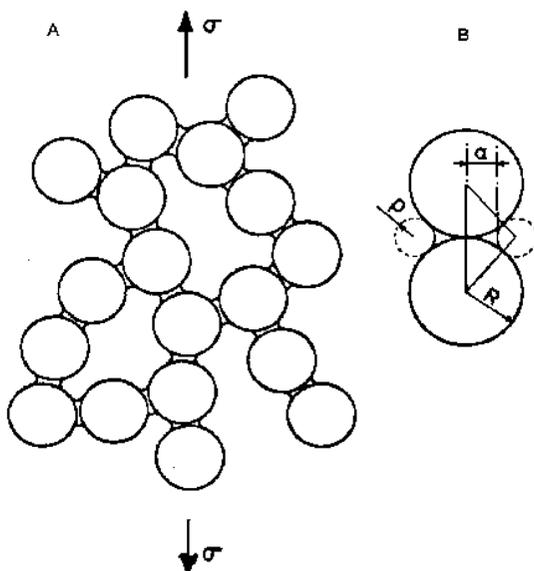


Рис. 2.10. А – модель текстуры геля; В – элемент сетки геля

Сферы связаны между собой перешейками радиусом  $\alpha$ . Сила притяжения  $F$  между сферами определяется из выражения

$$F = \sigma_T, \tag{2.3}$$

где  $\sigma_T$  – теоретическая прочность твердой фазы (т. е. кварцевого стекла).

Для ансамбля таких сфер, упакованных случайным образом, прочность  $\sigma_z$  в направлении  $z$  равна

$$\sigma_z = \frac{9 < k > F(1-p)}{32 \pi R^2}. \tag{2.4}$$

Подставив в (3) выражения (1) и (2), найдем отношение  $\sigma_z/\sigma_T$  и получим

$$\frac{\sigma_z}{\sigma_T} = \frac{9}{16}(1-p)e^{2,4(1-p)}\left(\frac{\alpha}{R}\right)^2. \tag{2.5}$$

Таким образом, из выражения (4) видно, что отношение  $\sigma_z/\sigma_T$  зависит от величины пористости  $p$  и отношения  $\alpha/R$ . При окончательном созревании геля, происходящем при сушке, скорее всего, осуществляется переосаждение кремнезема от выпуклых областей в места с отрицательным радиусом кривизны, что приводит к росту перешейков между частицами и упрочнению структуры геля. Этому способствует наличие легко растворимых гидратированных частиц кремнезема, формируемых в результате гидролиза и поликонденсации.

Эффективный (отрицательный) радиус перешейков удовлетворяет следующему условию:

$$\frac{2}{r_n} = \frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\rho}, \tag{2.6}$$

где  $\alpha$  – радиус перешейка и  $\rho$  – минимальный (отрицательный) радиус кривизны. Если радиус частицы  $R$ , то из рис. 2.10В следует простое геометрическое соотношение:

$$(R+\rho)^2 = (\rho+\alpha)^2 + R^2.$$

Величины отношения  $\alpha/R$  были рассчитаны для гелей, состоящих из частиц одного размера с радиусом  $R$ , изменяющимся от 2 до 1000 нм. На

рис. 2.11 приведены серии расчетных кривых зависимостей  $\sigma_z/\sigma_T$  от радиусов частиц и пористости. Видно, что гели, сформированные из крупных частиц, имеют меньшую механическую прочность в связи со слабым образованием перешейков, однако, в смешанных коллоидно-кремнеземных системах прочность повышается за счет уменьшения пористости и цементирующей способности фрактальных частиц диоксида кремния. Таким образом, в отличие от однородно-пористых гелей с размерами пор, находящимися в диапазоне 2-3 нм [81], мезопористые гели могут быть высушены относительно просто без растрескивания и разрушения на фрагменты.

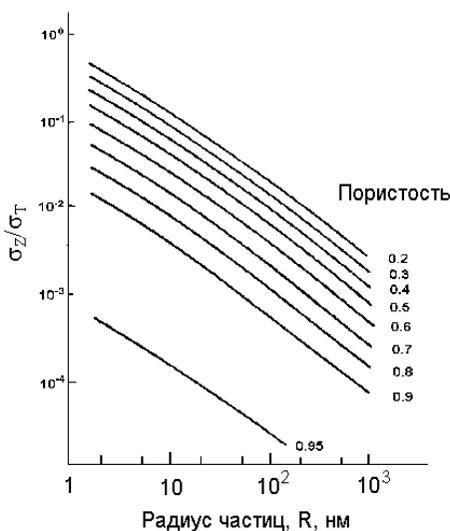


Рис. 2.11. Серии расчетных кривых зависимости механической прочности гелей от радиуса частиц и величины пористости

Длительность периода полного удаления свободной воды из тела геля при температуре 20-25 °С составляет несколько дней, и в значительной степени зависит от формы и размеров геля, а также от температуры и влажности окружающей среды.

На рис. 2.12 показано относительное изменение линейных размеров гелей за период сушки в стационарных условиях в зависимости от формы образцов (условия сушки одни и те же). Видно, что размеры образцов мало влияют на кинетику сушки, однако с увеличением площади поверхности образцов (переход от параллелепипеда к диску и сферическому

сегменту) значительно уменьшается время сушки и изменяется наклон кривой усадки в начальном периоде сушки.

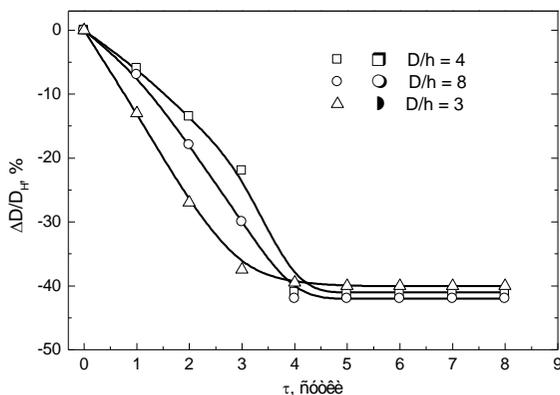


Рис. 2.12. Относительное изменение линейных размеров гелей за период сушки в зависимости от формы образцов ( $T = 20-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; отн. вл. 45-50 %)

Повышение температуры сушки приводит к изменению кинетических кривых потери массы, причем их форма зависит, в основном, от варианта размещения образца – в свободном состоянии, или в пористом контейнере. Быстрый процесс удаления влаги из тела геля ( $T_2 = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $T_3 = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) приводит к разрушению образцов, причем для разных вариантов это явление происходит примерно через одинаковый промежуток времени (0,5-1 ч) (рис. 2.13).

В результате проведения серии экспериментов было установлено, что оптимальным диапазоном скоростей потери массы жидкости на первом этапе сушки, при котором не происходит разрушение образца, является 2-5 г/ч, что достигается путем использования пористого контейнера или контейнера с регулируемой поверхностью испарения, а оптимальной температурой сушки гелей небольших размеров является  $60 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Крупногабаритные цилиндрические или трубчатые гели целесообразно сушить в термостате ( $T = 30 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ , влажность 50-60 %) в свободном состоянии (без контейнеров) на специальных подставках в наклонном положении, в противном случае, они растрескиваются на части на втором этапе процесса сушки.

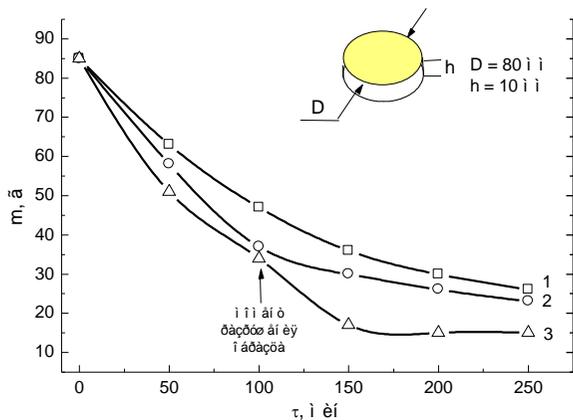


Рис. 2.13. Кинетика сушки гелей в конвективном потоке: 1 – 60 °С, в контейнере; 2 – 100 °С, в контейнере; 3 – 100 °С, без контейнера

С применением разработанных режимов, условий сушки и специальной оснастки были получены высушенные гели разнообразной формы и размеров [82], являющиеся исходными полуфабрикатами для получения гельных стекол и нанокомпозитов (рис. 2.14). Кроме того, они могут служить подложками для катализаторов, адсорбентами, ультрапористыми фильтрами и матрицами для химических и биосенсоров.

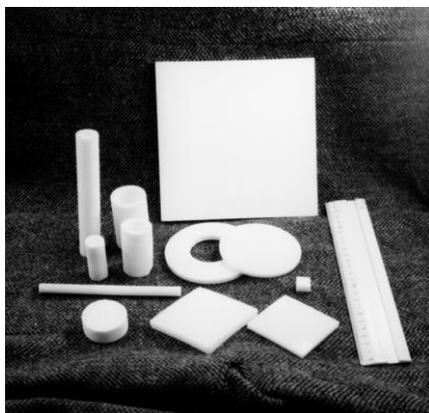


Рис. 2.14. Высушенные формованные кремнегели

## 2.6. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ДЕГИДРАТАЦИИ И ДЕГИДРОКСИЛИРОВАНИЯ МЕЗОПОРИСТЫХ ГЕЛЕЙ

При введении галоидсодержащих соединений в пористую структуру геля путем жидкофазного или газофазного активирования ионы  $F^-$ ,  $Cl^-$  оказывают дегидроксилирующее действие, реагируя с группами  $Si-OH$ , модифицируют поверхность пор, изменяют кинетику процессов поликонденсации и стеклования.

Галоидные соединения вводили в ксерогели, прошедшие термообработку при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  (8 ч) на воздухе, что приводит к получению частично стабилизированных структур, практически не содержащих остаточного углерода и адсорбированной воды. В качестве дегидроксилирующих агентов использовали  $HF$ ,  $NH_4F$ ,  $C_2F_3Cl_3$ ,  $CCl_4$ . Введение фтора в коллоидные системы на промежуточных стадиях золь-гель процесса проводят не только с целью уменьшения содержания гидроксильных групп в синтезируемом материале, но и для повышения суммарного содержания фтора в кварцевом стекле при жидкофазном и газофазном фторировании.

В качестве источников ионов фтора были выбраны фторсодержащие соединения – фторид аммония (ОСЧ 5-4, ТУ 6-09-01-646-83) и фтористоводородная кислота (ОСЧ 9-5, ТУ 6-09-4015-78).

В экспериментах по жидкофазному легированию использовали водные и органические растворы фторсодержащей соли и кислоты.

После жидкофазного легирования образцы ксерогелей высушивали и спекали до состояния прозрачного оптического стекла в воздушной атмосфере в муфельной печи при температурах  $1200-1300\text{ }^\circ\text{C}$ . Для сравнения оптических свойств также были аналогичным образом приготовлены образцы гель-стекла, но не легированные ионами фтора.

В водном растворе  $NH_4F$  гидролизуетсся с образованием ионов  $NH_4^+$  и  $F^-$ . Раствор имеет  $pH = 9 \dots 10$  ед., т. е. представляет собой щелочную среду. Поведение ионов фтора в случае использования фторида аммония и плавиковой кислоты аналогично, поэтому механизм взаимодействия ионов  $F^-$  с матрицей  $SiO_2-OH$  идентичны.

В предварительных экспериментах установлено, что водные растворы  $NH_4F$  любой концентрации приводят к катастрофическому разрушению ксерогелей при пропитке (ксерогели разрываються на мелкие кусочки

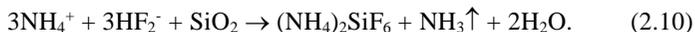
с бурным выделением газов). В водном растворе фтористого водорода происходит реакция:



а фторид аммония в водном растворе гидролизуется с выделением газообразного аммиака [83]:



Эффект разрушения ксерогелей в среде фторида аммония можно объяснить с точки зрения взаимодействия продуктов реакции с матрицей  $\text{SiO}_2$ , в результате чего образуется газообразный аммиак и фторсилкаты аммония [83]:



На основании предварительных экспериментов был предложен способ модификации внутренней поверхности пор ксерогелей перед пропиткой водным раствором  $\text{NH}_4\text{F}$ . Модифицирование осуществлялось с целью понижения поверхностного натяжения жидкости в порах и исключения или уменьшения растрескивания гелей. В качестве модификаторов был использован ряд органических соединений, с величиной поверхностного натяжения  $\sigma$ ,  $10^{-3}$  Н/м в несколько раз меньше, чем у воды:

ацетон .....	23,7,
изопропанол .....	21,7,
уксусный ангидрид .....	32,7,
уксусная кислота (70 %) .....	26,8,
этанол (96 %) .....	23,4,
диоксан.....	28,2,
вода дистиллированная .....	72,0.

Методика жидкофазного легирования ксерогелей с применением химических модификаторов состояла в следующем:

- 1 – пропитка модификатором образцов гелей в вакуумируемом эксикаторе;
- 2 – сушка в вакууме;
- 3 – пропитка водным раствором  $\text{NH}_4\text{F}$  (5мас. %) в вакуумируемом эксикаторе;
- 4 – сушка на воздухе под вытяжкой.

После каждой операции проводили визуальный контроль поверхности образцов (растрескивание, шелушение). Результаты экспериментов по жидкофазному легированию ксерогелей из растворов фторида аммония приведены в табл. 2.8.

Таблица 2.8

**Результаты экспериментов статической пропитки  
ксерогелей 5 %-ным водным раствором  $\text{NH}_4\text{F}$**

Модификатор	Результаты визуального контроля ксерогелей	Концентрация $\text{OH}^-$ в спеченном стекле, $10^{-4}$ мас. %	Результаты визуального контроля образцов стекла
Ацетон	Частичное растрескивание	1,80	Получаются фрагменты прозрачного стекла
Изопропанол	После вакуумирования появились трещины	1,50	Расслоился, внутри образца частичное вспенивание
Уксусный ангидрид	То же	20,00	При спекании образцы расслаиваются и растрескиваются на большие куски
Уксусная кислота (70 %)	После вакуумирования появилось поверхностное травление (шелушение)	0,72	При спекании на поверхности образцов появляется большое число трещин
Этанол (96 %)	В вакууме сохнет изнутри, при вакуумировании появляются трещины	–	При спекании образцы растрескиваются и вспениваются
Диоксан	Пропитка идет плохо. Внутри геля осталось сизое кольцо. При вакуумировании появились трещины	–	Образцы расслаиваются на три части и сильно растрескиваются

Примечание. Время пропитки и вакуумирования составляет 1 час

Жидкофазное легирование ксерогелей из растворов плавиковой кислоты проводили по двум вариантам: статическая и динамическая пропитка. Сущность метода статической пропитки заключается в помещении пористого ксерогеля в сосуд с растворителем, содержащим определенную концентрацию ионов фтора, и выдержки его в сосуде до состояния полного насыщения. Состояние полного насыщения оцени-

валось визуально (образцы из молочно-опалесцирующих становились прозрачными).

Время статической пропитки зависит от типа растворителя, размеров пор в ксерогеле, температуры и толщины образцов. В предварительных экспериментах установлено, что период пропитки составляет 3...10 ч, что технологически неприемлемо. Кроме того, в течение этого времени происходит растравливание поверхности образцов ксерогелей и даже их растрескивание. Поэтому способ статической пропитки был исключен как бесперспективный.

С целью ускорения процесса заполнения пор легирующим раствором применен метод динамической пропитки. Сущность метода заключается в одностороннем прокачивании легирующей жидкости под воздействием вакуума через образец. Время пропитки при этом сокращается в десятки раз. В качестве пропитывающего раствора применяли водные и органические растворы плавиковой кислоты (в качестве растворителей использовали бидистиллированную воду, изопропанол, ацетон, уксусный ангидрид).

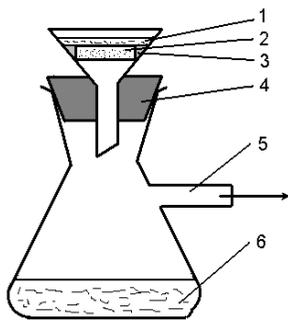


Рис. 2.15. Схема вакуумной пропитки: 1 – пропитывающий раствор; 2 – ксерогель; 3 – прокладка вакуумная; 4 – уплотнительная пробка; 5 – вывод к вакуумному насосу; 6 – вода

В качестве аппарата для пропитки использовали модифицированную колбу Бюхнера с конической насадкой и уплотнением (рис. 2.15). На дно колбы наливали воду или раствор соды для нейтрализации кислоты, которая могла попасть в колбу при пропитке. Колбу помещали в вытяжной шкаф, пропитывающий раствор заливали сверху образца, после чего включали вакуумный насос. Окончание пропитки оценивалось визуально по просветлению образца. При пропитке водными растворами HF любой концентрации

образцы растрескивались, при пропитке органическими растворами результаты были удовлетворительными. Наилучшие результаты получены с использованием ацетона в качестве растворителя. Сушка после пропитки осуществлялась в статических условиях в вытяжном шкафу.

Результаты динамической пропитки ксерогелей, предварительно подвергнутых термообработке в печи на воздухе до температуры 600 °С, приведены в табл. 2.9.

Таблица 2.9

**Результаты динамической пропитки растворами HF ксерогелей**

Растворитель	Время пропитки, ч	Время сушки, ч	Концентрация OH <sup>-</sup> , 10 <sup>-4</sup> мас. %	Результаты визуального контроля
Вода дистиллированная	2,5	—	—	При пропитке ксерогели растрескались
Изопропанол	2,5	16	1,66	При сушке образцов появляются трещины. После спекания на воздухе (1200 °С) образуются трещины, расслоение. Получается матовое стекло
Ацетон	0,3	16	0,31	При пропитке на поверхности образцов появляется шелушение, при сушке возникают незначительные трещины. После спекания получены фрагменты прозрачного стекла
Уксусный ангидрид	0,3	16	—	При пропитке и сушке видимых изменений нет. При спекании образцы стекла вспениваются

**Примечание.** Концентрация 40 %-ной HF в ацетоне во всех случаях составляла 6 мас. %, предварительная прокалка – 600 °С

Из этих данных видно, что наилучшим растворителем для динамического легирования ксерогелей является ацетон, однако концентрация кислоты в растворителе была, по-видимому, излишне высокой, что привело к растрескиванию и расслоению образцов после спекания. С целью установления оптимальной концентрации плавиковой кислоты в ацетоне были проведены дополнительные эксперименты по динамической пропитке. Для этого были приготовлены шесть растворов с концентрацией 40-процентного HF в ацетоне от 0 до 6 мас. % и при одном и том же времени пропитки и сушки, после чего было проведено исследование состояния поверхности образцов, а также расчет концентрации OH<sup>-</sup>-групп в

конечном стекле после спекания. Все стекла были спечены в воздушной атмосфере при температуре 1200 °С по идентичному режиму. Температурно-временной режим спекания ксерогелей до состояния прозрачного стекла приведен на рис. 2.16

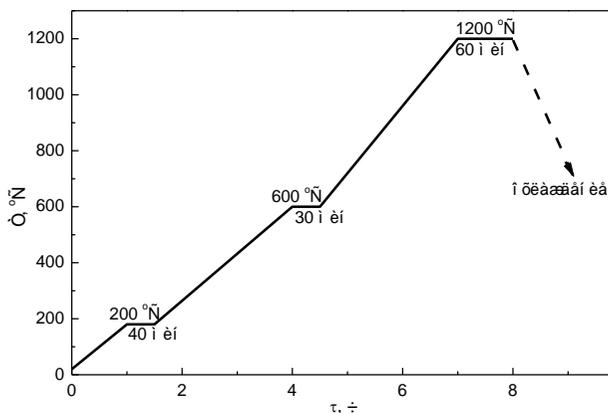


Рис. 2.16. График режима спекания ксерогелей после пропитки раствором HF в ацетоне

Установлено, что оптимальной концентрацией HF в ацетоне является 2-3 мас. %, при концентрациях меньше 2 мас. % происходит вспенивание образцов при спекании, что свидетельствует о большом содержании гидроксильных групп и недостаточном легировании фтором. При концентрациях плавиковой кислоты больше 3 мас. % происходит шелушение поверхности и сильное ее растрескивание (табл. 2.10).

Таблица 2.10

**Динамическая пропитка ксерогелей растворами HF различной концентрации в ацетоне**

Концентрация 40-процентного HF в ацетоне	Концентрация OH <sup>-</sup> , 10 <sup>-4</sup> мас. %	Результаты визуального контроля
0	—	Вспенивание образцов стекла
2	70	Вспенивания и шелушения нет, получено прозрачное стекло

Окончание табл. 2.10

Концентрация 40-процентного HF в ацетоне	Концентрация OH <sup>-</sup> , 10 <sup>-4</sup> мас. %	Результаты визуального контроля
3	50	То же
4	43	Незначительное шелушение поверхности, требуется обработка поверхности стекла
5	38	Среднее шелушение поверхности, требуется значительная обработка поверхности стекла
6	30	Сильное растравливание поверхности, получены фрагменты стекла

Примечание. Время пропитки составляло 20 мин, время сушки – 40 мин

Кривая содержания OH<sup>-</sup> групп в стекле после спекания в атмосфере воздуха при 1200 °С для случая динамической пропитки ксерогелей в зависимости от концентрации HF в ацетоне приведена на рис. 2.17

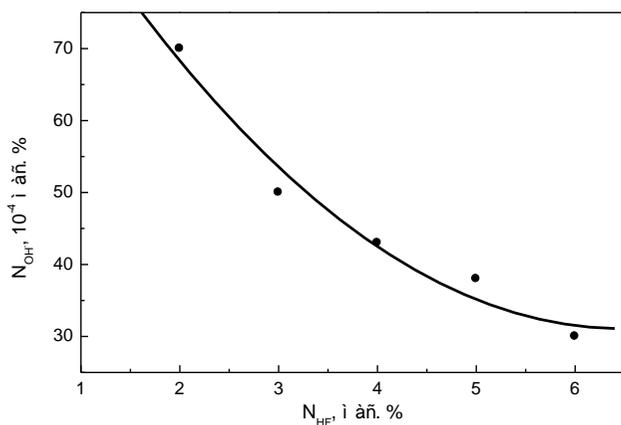


Рис. 2.17. Содержание OH<sup>-</sup> в стекле при пропитке ксерогелей растворами HF различной концентрации в ацетоне: ● – экспериментальные точки, — — эмпирическая кривая

Коэффициент поглощения  $k = D/t$  в стекле в ИК-области после пропитки ксерогелей различными растворителями и спекания приведен на рис. 2.18.

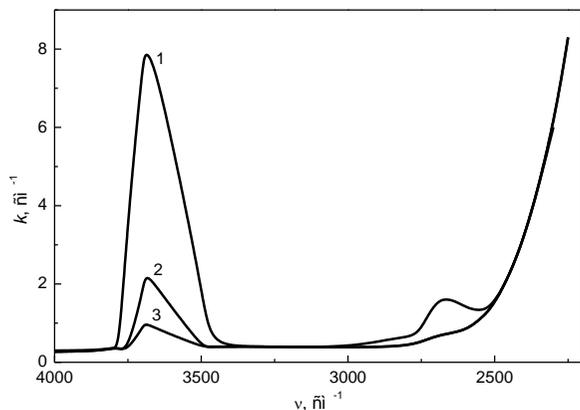
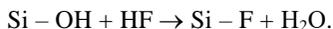


Рис. 2.18. Коэффициент поглощения гель-стекло в ИК-области спектра: 1 – без пропитки; 2 – пропитка HF в изопропиловом спирте; 3 – пропитка HF в ацетоне

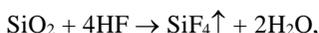
При рассмотрении этих кривых видно, что с использованием динамической пропитки при легировании ксерогелей фтором из F-содержащих растворов можно получать стекло с содержанием гидроксильных групп в количестве  $30 \div 70 \cdot 10^{-4}$  мас. %, что является вполне достаточным для исключения вспенивания и пузырения при последующих термообработках (проварка в  $H_2/O_2$ -горелке, вытяжка волокна и т. д.). Спекание легированных фтором ксерогелей в атмосфере гелия, по нашему мнению, должно привести к дальнейшему уменьшению содержания гидроксильных групп и повышению качества стекла (оптической прозрачности, уменьшению микронеоднородностей и др. дефектов).

Рассмотрим механизм поведения F-ионов при эволюции гелей в процессе термообработки после пропитки их в растворах F-содержащих соединений. Так, при пропитке растворами F-содержащих соединений при температуре 20–25 °С поры геля полностью заполнены жидкостью, в состав которой входят молекулы органического модификатора (например, ацетона), вода, ионы  $H^+$ ,  $F^-$ , остатки этанола – стадия 1. На стадии 2 (полусухой гель) после самопроизвольного испарения жидкости на воздухе при нагреве до 60 °С поры геля частич-

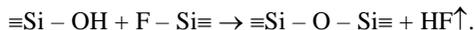
но заполнены жидкостью, испаряется этанол, ацетон, частично испаряется вода и удаляется свободный HF (первый источник потери фтора). В порах геля появляется свободный просвет. При дальнейшем медленном нагреве до температур 150-200 °С поры полностью освобождаются от свободной воды; молекулы H<sub>2</sub>O и HF связаны с силанольными группами Si – OH водородными связями [84] – стадия 3. На стадии 4 – частично стабилизированного геля, получаемого после нагрева до 600-700 °С, его структура уплотняется, поры уменьшаются в диаметре, водородно-связанная вода и HF удаляются (второй источник потери фтора). Часть связей Si – OH замещается на связи Si – F по реакции



В этом же температурном интервале улетучивающийся HF взаимодействует с телом геля по реакции:



увеличивая просвет пор и уменьшая удельную поверхность (третий источник потери фтора). При дальнейшем нагреве образца от 700 до 1200 °С структура геля продолжает уплотняться, поры схлопываются за счет вязкого течения силикатной аморфной трехмерной сетки. Вероятнее всего, что и гидроксильные группы, и ионы фтора, находящиеся в соседних позициях на поверхности пор геля, участвуют в реакции конденсации вплоть до максимального уплотнения (четвертый источник потери фтора):



Фтор в структуре гель-стекла может находиться в связанном состоянии на поверхности замкнутых мезапор (Si – F), а также в связанном состоянии в тетраэдрах Si – F<sub>4</sub> и в виде свободно распределенных молекул HF, или продуктов его взаимодействия с примесями MeF [85]. Стадии эволюции гелей при пропитке F-содержащими соединениями и последующей термообработке показаны на рис. 2.19.

Таким образом, можно констатировать, что при жидкофазном введении F-содержащих соединений в структуру геля с последующей термообработкой происходит дегидроксилирование пористой поверхности кремнекислородного каркаса с частичной заменой групп OH на F, что эффективно понижает концентрацию гидроксидов в формируемом стекле (до 30-70 ppm по сравнению с 2000-2500 ppm в необезвоженном стекле) [86].

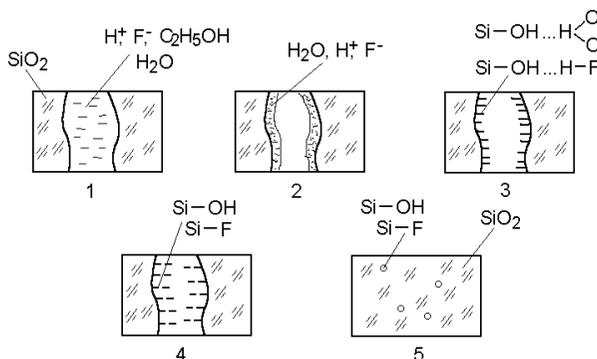


Рис. 2.19. Стадии эволюции гелей, содержащих ионы фтора при пропитке и термообработке: 1 – влажный гель; 2 – полусухой; 3 – сухой; 4 – стабилизированный; 5 – стекло

Дальнейшая дегидратация поверхности пор, а также возможность получения “сухого” кварцевого стекла связана с газофазными процессами фторирования с использованием фторсодержащих соединений. Предварительные эксперименты по газофазным методам дегидратации с помощью хлорсодержащих соединений, в частности,  $\text{CCl}_4$  в смеси с кислородом, показали, что эффективность таких процессов недостаточна: формируемые материалы в значительной степени загрязняются ионами хлора и примесями углерода, влияющими на их оптические характеристики. По данным, приведенным в работе [3, с. 938], при взаимодействии с поверхностными гидроксилами газообразного четыреххлористого углерода выделяются летучие углеродсодержащие соединения и хлористый водород:



Кроме того, известно, что хлор, остающийся в структуре кварцевого стекла, при дальнейших термообработках (растяжка на газовой горелке, вытягивание оптического волокна) вызывает вспенивание и пузырение, в связи с этим в дальнейшей работе исследовались и применялись только процессы газофазного фторирования.

В качестве источника фтора использовали хладон-113 (фреон  $C_2F_3Cl_3$ ), при термоллизе которого в атмосфере кислорода формируются кислородсодержащие галогеновые соединения сложного состава [87].

Образующиеся в результате пиролиза фреона хлорсодержащие соединения, скорее всего оказывают незначительное дегидроксилирующее действие из-за меньшей энергии связи  $Si-Cl$ , чем у  $Si-F$  ( $E^{Si-Cl} = 91$  ккал/моль;  $E^{Si-F} = 135$  ккал/моль [88]) и хлор практически не остается в структуре формируемого стекла, однако, производит эффект очистки кремнезема от примесей металлов, образуя летучие хлориды [66].

Процессы дегидроксилирования образцов ксерогелей, прокаленных до температуры  $600\text{ }^\circ\text{C}$  на воздухе с целью удаления остаточной органики и стабилизации поровой поверхности, изучали с помощью установки газового фторирования при изменении следующих параметров: температуры дегидроксилирования, скорости потока смеси фреон/кислород, концентрации  $C_2F_3Cl_3$  в реакционной смеси и времени процесса. Температура в реакторе разложения не изменялась и составляла  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . После фторирования образцы спекали при  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  в токе  $He$  без их извлечения из реактора.

Результаты дегидроксилирования оценивались по анализу сформированных стеклообразных образцов на содержание гидроксидов и внешнему виду образцов. В предварительных экспериментах было установлено, что наибольшее влияние на качество и оптические свойства образцов оказывает температура, при которой происходит дегидроксилирование и скорость газового потока. Было выявлено три температурно-временных области дегидроксилирования:

- 1 – без травления поверхности пор и частичном дегидроксилировании (мягкий процесс);
- 2 – без травления поверхности и практически полной дегидратации (неразрушающий процесс);
- 3 – с травлением поверхности и полной дегидратацией (разрушающий процесс).

Обобщенные результаты исследований по газофазному дегидроксилированию мезопористых ксерогелей приведены в табл. 2.11.

Анализ результатов и литературных данных по методам газофазного травления оксидов кремния и монокристаллов кремния фторсодержащими соединениями [89] позволил предложить вероятный механизм дегидратации поровой поверхности при различных технологических условиях (рис. 2.20).

Таблица 2.11

**Результаты дегидроксилирования образцов ксерогелей при изменении параметров процессов газофазного фторирования**

Серия	Переменные параметры				Результаты		Примечание
	Фтори- рование, °С	V смеси, С <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> /O <sub>2</sub> , л/мин	С <sub>с,а,ф</sub> в смеси, г/л	τ, про- цесса, ч	Внешний вид	Сон в стекле, ppm	
1	600	0,1	1,0	1,5	молочно- белые гели	2000	Вспенивание
	700	0,2	1,0	1,5	то же	500	Пузыри
	800	0,1	1,0	1,5	то же	500	Пузыри
2	800	0,1	1,5	2,0	молочно- белые гели,	50	Прозрачное чистое стекло
	900	0,1	1,5	1,5	грани	20	
	1000	0,1	1,5	1,5	стравлены	1-3	
3	1000	0,1	1,5	2,0	молочно- белые гели, резкое изменение формы	0,5	Заготовки изменили форму за счет растворивания
	1100	0,1	1,5	1,5		0,5	
	1200	0,1	1,5	1,0		0,5	

При осуществлении “мягкого” процесса дегидроксилирования (600-800 °С) фторсодержащие соединения формируют промежуточные комплексы с гидроксидными группами, которые быстро распадаются, давая в результате молекулы Н<sub>2</sub>О, которые удаляются из зоны реакции за счет испарения через свободные просветы пор и диффузии по их поверхности. Часть гидроксидов остается связанной с атомами кремния, а часть из них распадается, формируя радикалы ≡Si – О\*.

При увеличении температуры дегидроксилирования до 800-1000 °С (вариант 2) и той же продолжительности процесса, обусловленной, в том числе, технологическими возможностями, происходит почти полное дегидроксилирование поверхности пор, однако, растворивания кремнекислородного каркаса нет.

С увеличением продолжительности процесса дегидроксилирования и постоянной температуры, поддерживаемой в зоне реакции (1000 °С), начинаются процессы взаимодействия фторсодержащих соединений с еще достаточно рыхлой структурой межпоровых перегородок SiO<sub>2</sub> и от-

рывом атомов Si в форме оксифторидов и фторидов кремния ( $\text{SiOF}_2$ ,  $\text{SiF}_3$ ,  $\text{SiF}_4$ ) [89]. При этом резко увеличивается просвет пор, сглаживаются неровности, растравливается поверхность образца, он уменьшается в размерах и деформируется.

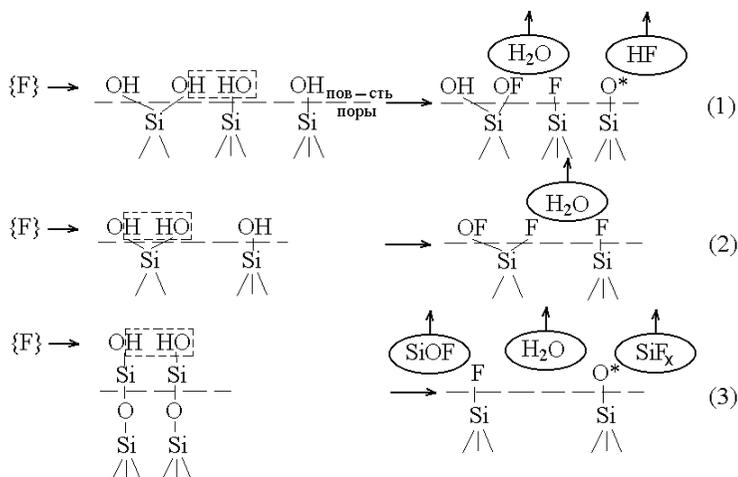


Рис. 2.20. Механизм дегидратации поровой поверхности ксерогеля при его обработке в парах F-содержащих соединений: 1 – мягкий процесс; 2 – жесткий процесс; 3 – разрушающий процесс

При увеличении температуры фторирования ( $>1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) происходит быстрое растравливание образцов, они становятся непригодными для дальнейших манипуляций. При увеличении скорости потока смеси фреон-кислород, по-видимому, не успевают проходить обменные реакции внутри мезопористой структуры, а поверхность образцов деформируется. Изменение же концентрации фреона в газовой смеси приводит к неполному его разложению и осаждению твердых углеродсодержащих соединений на стенках реактора в виде налета черного цвета.

Таким образом, экспериментальным путем были оптимизированы параметры процесса газофазного дегидроксилирования мезопористых ксерогелей, получены образцы кварцевого стекла, содержащие 1,0-3,5 ррм OH, высокого оптического качества, причем, форма образцов в условиях оптимального дегидроксилирования не претерпевает существенных изменений и повторяет форму высушенных ксерогелей с услови-

ем равномерной 3-мерной усадки, что важно при формировании “рациональных” оптических заготовок и деталей сложной конфигурации [90, 91].

На рис. 2.21 приведена зависимость содержания гидроксильных групп в формируемом стекле от температуры газового фторирования при постоянной скорости потока газовой смеси и оптимальной концентрации  $C_2F_3Cl_3$  в ее составе.

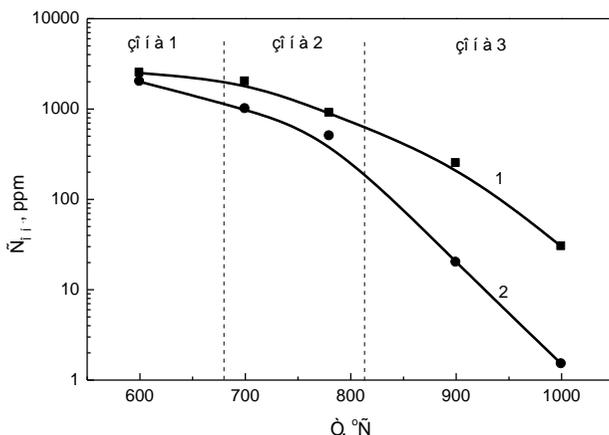


Рис. 2.21. Зависимость содержания гидроксильных групп в формируемом стекле от температуры газофазного фторирования ( $V_{\text{газ. смеси}} = 0,1$  л/мин  $CC_2F_3Cl_3 = 1,5$  г/л, спекание в атмосфере He, 1300 °C): 1 – продолжительность процесса фторирования – 1,0 ч; 2 – продолжительность процесса фторирования – 2 ч

На графике можно условно выделить три зоны с разными углами наклона кривых: зона 1 – при низких температурах обработки 100-400 °C не происходит достаточного обезвоживания ксерогеля и стекла при спекании вспениваются; переходная зона (2), где содержание гидроксидов составляет от 500 до 1250 ppm происходит пузырение стекла; и, наконец, зона 3 – область резкого уменьшения содержания  $OH^-$ -групп, в которой интенсивно происходит реакция обмена  $Si_3OH \rightarrow Si_3F$ , причем, при увеличении времени процесса фторирования происходит практически полное “обезвоживание” ксерогеля.

## 2.7. ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ОБРАБОТОК НА МОРФОЛОГИЮ И МИКРОСТРУКТУРУ КРЕМНЕГЕЛЕЙ И СТЕКОЛ

Ксерогели, полученные с использованием аэросила А-175, представляют собой мезопористые тела с глобулярной структурой, с удельной поверхностью 200-250 м<sup>2</sup>/г и кажущейся плотностью 0,7-0,8 г/м<sup>3</sup> [92]. При дальнейшем нагревании их на воздухе происходит равномерная усадка по трем координатам одновременно, однако наличие жесткого глобулярного каркаса, сформированного из аэросильных частиц, обуславливает специфическое поведение формованных силикагелей (рис. 2.22). Из рассмотрения зависимостей линейной усадки и изменения кажущейся плотности ксерогелей от температуры видно, что до 300 °С

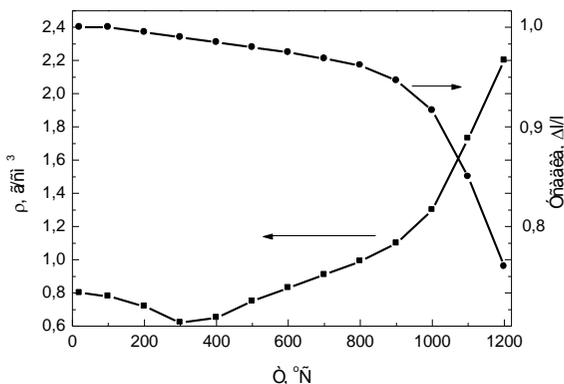


Рис. 2.22. Зависимость величины линейной усадки и кажущейся плотности ксерогелей от температуры

их плотность незначительно уменьшается и усадка в этом интервале составляет 1-3 % (это связано с удалением воды с поверхности пор и выгоранием органических примесей). При температурах 400-800 °С плотность растет за счет продолжающегося процесса поликонденсации гидрокси-

лированных частиц  $\text{SiO}_2$  и уплотнения межпоровых перегородок, после  $800^\circ\text{C}$  усадка резко увеличивается, а и при температуре  $1200^\circ\text{C}$  кажущаяся плотность образцов почти достигает плотности плавленого кварцевого стекла ( $2,17\text{-}2,18\text{ г/см}^3$ ), причем уменьшение линейных размеров в этом интервале достигает 21-23 %.

Экспериментальные результаты изменения кажущейся плотности и линейной усадки от температуры хорошо согласуются с данными ДТА и ТГА при эволюции гелей в температурном интервале от  $20$  до  $1000^\circ\text{C}$  (рис. 2.23).

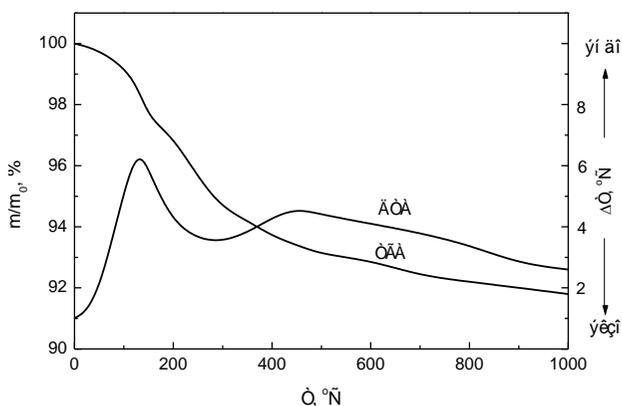


Рис. 2.23. Кривые ДТА и ТГА для образца ксерогеля, высушенного при  $60^\circ\text{C}$  в воздушной атмосфере

На кривой ТГА различаются два участка, разнящиеся между собой скоростью потери массы. Первый участок от  $20$  до  $600^\circ\text{C}$ , с относительно большой скоростью, связан с удалением свободной и физически связанной (адсорбированной) воды из пор геля, а также выгоранием органических соединений (этанола, органических примесей). На втором участке потеря массы связана с выделением воды вследствие поликонденсации структурных единиц геля, содержащих гидроксильные группы:



Таким образом, общая потеря массы составляет около 10 % от первоначальной.

На кривой ДТА наблюдаются три пика (120, 290 и 450 °С). Первый пик в области 120 °С (эндотермический эффект) соответствует интенсивному испарению воды. Пик в области 290 °С связан, по-видимому, с началом процесса сгорания органических соединений, а в области более высоких температур стадии окисления органики, десорбции воды и явлений поликонденсации накладываются друг на друга, и процесс проходит с поглощением тепла, о чем свидетельствует выгнутость кривой на участке от 400 до 800 °С.

Для исследования параметров пористости и удельной поверхности при эволюции ксерогелей в ходе термообработки от 20 до 1200 °С была приготовлена серия образцов по следующей программе: сушка при 60 °С в термошкафу (7 суток); помещение образцов в муфельную печь; подъем температуры со скоростью 100 °С/час до 600 °С, выдержка 2 ч; подъем температуры со скоростью 200 °С/час, выдержка при 800 °С в течение 2-х ч; подъем температуры до 1000, 1100, 1200 °С с той же скоростью и выдержка при каждой температуре в течение 2-х ч. После выдержки при заданной температуре один из образцов серии извлекался и остывал в плотно закрытом кварцевом стакане. Далее на каждом образце из серии проводили измерения параметров пористости.

Параметры пористости ксерогелей в зависимости от температуры приведены в табл. 2.12, а кривые распределения пор по радиусам приведены на рис. 2.24.

Таблица 2.12

**Параметры пористости ксерогелей в зависимости от температуры обработки**

Т, °С	Удельная поверхность, $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Суммарный объем пор, $V_{\Sigma}$ , $\times 10^{-6}$ м <sup>3</sup> /г	Характер распределения пор	Примечание
60	226	0,528	Бимодальный	Аэросил А-175 соотношение [SiO <sub>2</sub> ] <sub>А-175</sub> : :[SiO <sub>2</sub> ] <sub>тэос</sub> = 1:1
600	224	0,718	Полимодальный	
800	250	0,825	– “ –	
1000	233	0,605	– “ –	
1100	6,2	0,013	– “ –	
1200	0	0	Единичные микропоры	

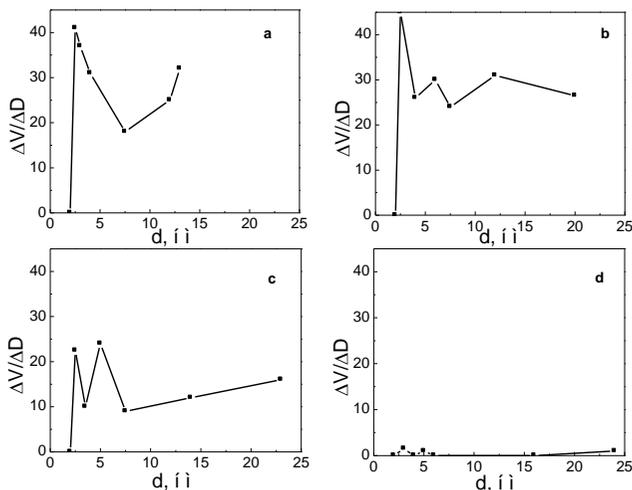


Рис. 2.24. Кривые распределения пор по радиусам для ксерогелей, подвергнутых термообработке на воздухе: а – 60 °С; б – 600 °С; в – 1000 °С; д – 1100 °С

Вид распределения пор по эффективным радиусам показывает, что они имеют переходный характер в диапазоне от 25 до 30 нм, а структура ксерогелей носит полидисперсный характер [93].

Как можно заключить из анализа табл. 2.12 и сопоставления полученных экспериментальных данных с литературными [12], модифицированные аэросилом гели, прошедшие этапы созревания и сушки, при температуре 60 °С имеют удельную поверхность –  $S_{уд} \approx 220 \text{ м}^2/\text{г}$  (для алкоксидных гелей  $S_{уд} \approx 600\text{-}800 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и относительно низкий суммарный объем пор ( $\sim 0,5 \text{ см}^3/\text{г}$ ). Это связано, во-первых, с прошедшими процессами уплотнения кремнеземных частиц, переконденсации и зарастивания микропор путем переноса диоксида кремния в места с малым радиусом кривизны и сжатием кремнекислородного каркаса в процессе созревания. Во-вторых, внутренняя поверхность пор покрыта слоем воды, содержащей ионы  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$  и остаточные органические примеси.

При нагреве силикагеля до 600 °С продолжают процессы перестройки кремнеземной сетки, удаляется свободная вода с поверхности пор, выгорает органика, происходит сублимация  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Суммарный объем пор растет, появляются поры промежуточного размера (6,0 нм), несколько расширяются существовавшие поры за счет удаления с их поверхности жидкостей и хлорида аммония. Процесс поликонденсации внутри цементирующей фа-

зы продолжается, на поверхность межпоровых перегородок «выдавливаются» гидроксильные группы, а внутреннее пространство цементирующей фазы все больше становится беспористым за счет уплотнения скелета геля.

При дальнейшем росте температуры (до 800 °С) начинается процесс коллапсирования структуры – уменьшение общего объема ксерогеля по механизму вязкого течения [34]. Удельная поверхность пор уменьшается, суммарный объем пор падает за счет снижения общего числа микро- и мезопор. Цементирующая фаза, состоящая из гидроксированных частиц кремнезема, обладающая большей удельной поверхностью и большей поверхностной энергией, начинает «течь», увлекая за собой каркас из плотных агрегатов SiO<sub>2</sub>, что способствует формированию вторичной глобулярной структуры [94].

При подъеме температуры до 1100 °С ксерогель становится практически беспористым, а суммарный объем пор резко падает (1,6 % от максимального значения). Гидроксильные группы входят в состав стеклофазы.

При температуре 1200 °С и изотермической выдержке около 2-х ч происходит полное коллапсирование пористой структуры, образуется прозрачный стеклоподобный материал, имеющий глобулярный характер внутреннего строения, который выявляется путем длительного травления в растворе плавиковой кислоты (рис. 2.25). Полученное кремнеземное стекло имеет плотность 2,18-2,19 г/см<sup>3</sup>, содержит большое количество гидроксильных групп (до 2500 ppm) и единичные остаточные микропоры (т. н. «звездное небо»).

Данные РЭМ подтверждают, что на начальных стадиях термообработки гелей (60-600 °С) структура их носит глобулярно-слоистый характер (рис. 2.26 А, В). Пористое тело ксерогеля имеет поры от 10 до 300 нм, а при температуре 1100 °С формируются вторичные глобулярные образования, достигающие в поперечнике 100-300 нм (рис. 2.26 С).

Исследования методом АСМ подтвердили глобулярный характер формируемых ксерогелей и стекол и выявили первичные агломераты размером 50-100 нм (рис. 2.27), формируемые на стадии созревания и сушки.

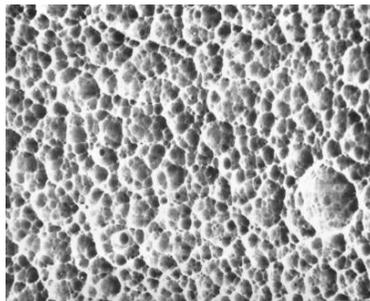


Рис. 2.25. Микрофотография травления поверхности гельного кварцевого стекла:  $\times 500$ , 40 % HF (6 ч)

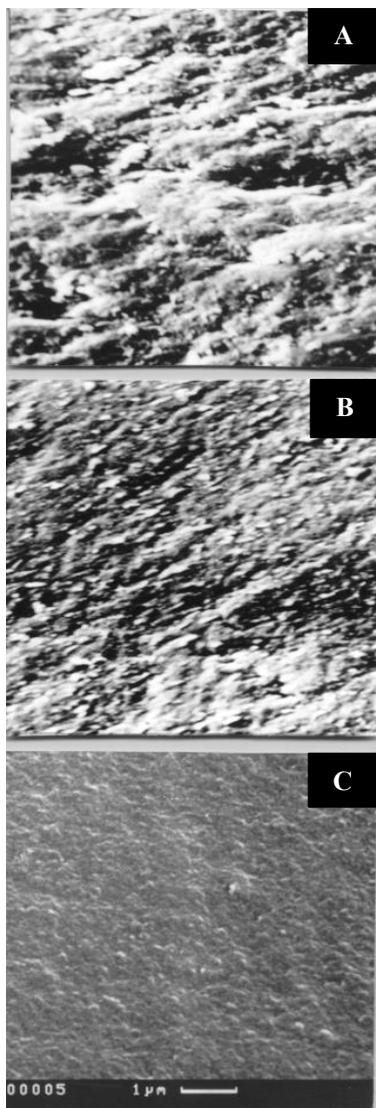


Рис. 2.26. РЭМ-изображение сколов ксерогелей, термообработанных при 60 °С (А), 600 °С (В), 1100 °С (С)

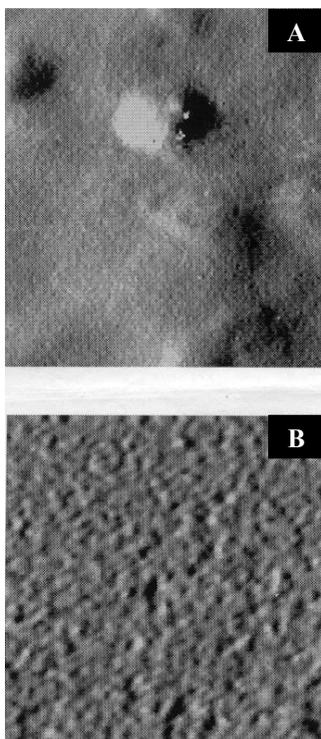


Рис. 2.27. Изображение поверхности ксерогеля и гельного кварцевого стекла, полученное с помощью АСМ: А – ксерогель (600 °С), В – стекло (1200 °С)

Более однородные ксерогели формируются при использовании го-могенного гидролиза с использованием больших разбавлений ТЭОСа в этаноле и следующем молярном соотношении компонентов:

$$\text{ТЭОС} - \text{этанол} - \text{вода} - \text{кислота} = 1:2,5:16:0,01.$$

В качестве наполнителя-модификатора в данном случае использовали аэросил Т30 ( $d_{cp} = 7$  нм), созревание в воде в течение 3-х суток и в термостате при температуре 30 °С в течение 10 суток.

Как показали исследования пористой структуры полученных таким образом гелей методом адсорбции-десорбции абсолютного этанола, кривая распределения пор по размерам имеет один максимум при  $\sim 10$  нм, а

диапазон размеров пор составляет 2,5-13,5 нм (рис. 2.28), т. е. они носят переходный характер. Расчет среднего размера глобул, составляющих каркас ксерогеля, проводили с использованием мультidisперсной модели [95], а число контактов  $n$  каждой глобулы с соседними находили из интерполяционной кривой зависимости степени заполнения  $(1-\varphi_{св})$  от числа контактов (рис. 2.29).

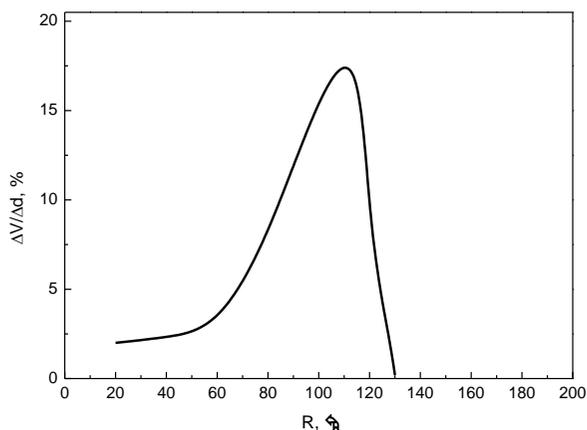


Рис. 2.28. Кривая распределения пор по размерам ксерогеля, полученного гомогенным гидролизом

Реальные глобулярные силикагели являются полидисперсными системами, поэтому для их описания используются соответствующие модели.

В ксерогеле, структура которого описывается мультidisперсной (полидисперсной) моделью, имеется набор размеров глобул, концентрирующихся в некоторой полосе (интервале) радиусов от  $r_{min}$  до  $r_{max}$  (рис. 2.30). При получении основных соотношений для мультidisперсной модели делается допущение о равномерном распределении пор по радиусам в интервале  $r_{min} \div r_{max}$  (см. линию 2, рис. 2.30).

Для ксерогеля, состоящего из глобул с радиусом  $r_{ср}$  и пористостью  $\varphi_{св}$  (относительный свободный объем,  $\text{см}^3/\text{см}^3$ ), удельную площадь поверхности  $S_{уд}$  рассчитывают из выражения:

$$S_{\text{св}} = \frac{3(1 - \varphi_{\text{нв}})}{r_{\text{нв}}} \quad (2.13)$$

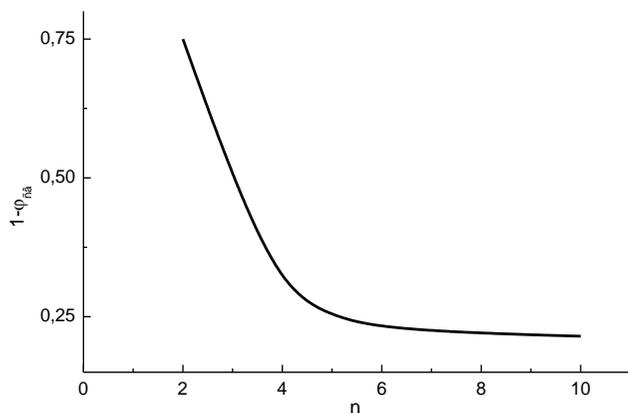


Рис. 2.29. Интерполяционная кривая зависимости степени заполнения ( $1 - \varphi_{\text{св}}$ ) от числа контактов  $n$  для упаковок

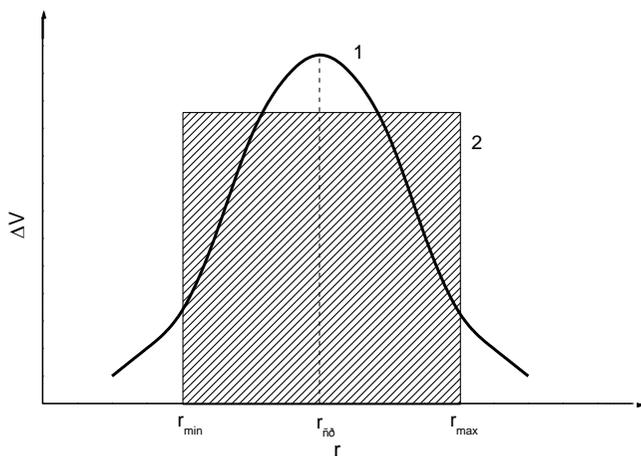


Рис. 2.30. Распределение объема пор по радиусам глобул, образующих поры: 1 – мультимодальная модель; 2 – эквивалентное равномерное распределение

Экспериментальные данные, полученные для однородного ксерогеля, хорошо согласуются с расчетными:

$$n_{расч} = 4;$$

$$n_{эксп} = 3,6-4,0;$$

$$\varphi_{св\ расч} = 65,99 \%;$$

$$\varphi_{св\ эксп} = 65-70 \%,$$

т. е. ксерогель характеризуется разрыхленной тетраэдрической упаковкой.

Как известно [12], использование органических растворителей при синтезе гелей приводит к увеличению объема пор и уменьшению кажущейся плотности ксерогеля (в нашем случае  $\rho_{20^\circ\text{C}} \approx 0,65 - 0,70 \text{ г/см}^3$ ).

Формируемые из ТЭОСа и аэросилов гели содержат значительное количество как свободной, так и связанной воды в виде адсорбированных молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , водородно-связанных молекул, гидроксильных групп  $\text{OH}^-$ . Это подтверждено экспериментальным путем при ИК-исследовании пластинчатых образцов гелей, обработанных при различных температурах. На рис. 2.31 приведены спектры пропускания таких ксерогелей и пластинок гельного стекла ( $h = 1,2-1,5 \text{ мм}$ ), на которых видна широкая полоса

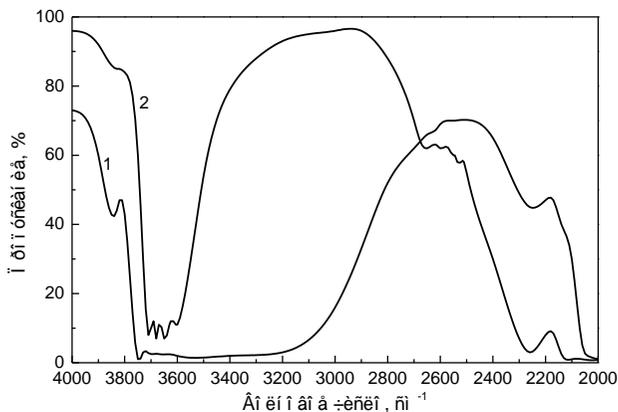


Рис. 2.31. ИК-спектры пластинчатых образцов: 1 – гелей; 2 – кварцевого гель-стекла

поглощения в диапазоне 2600-2900 нм. В этом диапазоне наблюдается наличие пиков поглощения, обусловленных валентными колебаниями гидроксильных групп и воды, адсорбированной на порах. Так, из литературы известно [12], что адсорбционный пик при  $\lambda = 2668,80 \text{ нм}$  принад-

лежит валентному колебанию обособленной гидроксильной группы на поверхности геля, а при  $\lambda = 2732,24$  нм – двум соседним силанолам. Поглощение на 2816,88 нм соответствует водородно-связанным молекулам  $H_2O$ , а на 2919,7 нм – валентному колебанию адсорбированных молекул воды. Таким образом, можно констатировать, что в гидратированных ксерогелях и стеклообразном материале, полученном при спекании на воздухе, присутствуют как гидроксильные группы, связанные в кремнекислородном каркасе, так и молекулы воды, адсорбированные, видимо, на поверхности микропор, хотя их концентрация значительно уменьшается в ходе термообработок.

Расчет суммарной концентрации  $NOH$  и  $OH^-$ , проведенный в соответствии с формулой [96], дает значения для различных образцов гелевого стекла от 1600 до 2500 ppm, однако для гидратированных ксерогелей ввиду наложения нескольких частот колебаний и уширения пика поглощения точный расчет провести не представляется возможным. По оценочным данным [82] общее содержание воды всех форм в ксерогелях, прошедших сушку при 60 °С достигает 3,5 % от массы образца.

Для изучения изменения микроструктуры гелей в зависимости от температуры термообработки были проведены исследования спектров комбинационного рассеяния (КР) плоских образцов, подвергнутых термообработке на воздухе при 60 °С, 600 °С, 1000 °С, 1150 °С в течение 2-х ч. Спектры КР были получены на спектрофотометре фирмы SPEX модели 1403, оснащенного ФЭУ R928, охлаждаемым до 243 К. Измерения проводились в геометрии обратного рассеяния. Перед измерениями проводилась калибровка спектрометра по волновому числу. Для возбуждения использовалось излучение Ag-лазера на длинах волн 488 и 514 нм. Мощность возбуждающего излучения на образце составляла 0,20-0,25 Вт, а размер лазерного пятна ~ 10 мкм. Спектральная ширина щели для исследуемого спектрального диапазона составляла ~ 3  $cm^{-1}$ . На рис. 2.32 приведены спектры КР в диапазоне 250-1500  $cm^{-1}$ . Идентификация основных пиков в соответствии с данными работ [97, 98] приведена в табл. 2.13.

Полосы поглощения, связанные с кремнеземным каркасом геля (1200, 1090, 800 и 465  $cm^{-1}$ ), практически не меняют своего положения при термообработках до 900 °С, однако, становятся более определенными. С другой стороны, интенсивность валентных колебаний Si-OH (955  $cm^{-1}$ ) и деформационных колебаний H-O-H (1630  $cm^{-1}$ ) в ходе термообработок уменьшается, что указывает на снижение концентрации гидроксидов в кремнекислородном каркасе за счет явлений уплотнения и поликонденсации, уменьшается также количество адсорбированной воды (3450  $cm^{-1}$ ). Однако при стекловании гелей, которое происходит выше 1000-1100 °С, на спектрах КР остаются только основные пики, обуслов-

ленные колебаниями кремнекислородного каркаса, причем наблюдается их смещение в высокочастотную сторону (1102, 790 и 463  $\text{см}^{-1}$ ), приближаясь к значениям, характерным для плавленого кварцевого стекла (1120, 800 и 480  $\text{см}^{-1}$ ), соответственно.

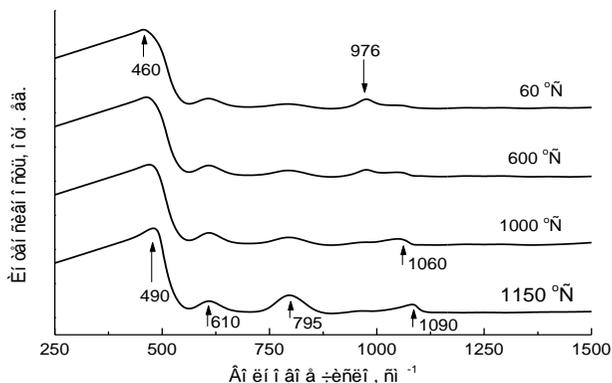


Рис. 2.32. Спектры комбинационного рассеяния ксерогелей в зависимости от температуры обработки

Таблица 2.13

**Частоты колебаний и соответствующие им типы колебаний**

$\bar{\nu}$ , $\text{см}^{-1}$	Тип колебания	Примечание
3450	Валентные колебания адсорбированных молекул воды	[97]
1630	Деформационные колебания Н–О–Н	[97]
1200	Асимметричные валентные колебания Si–O (продольная оптическая мода)	[97]
1090	Асимметричные валентные колебания Si–O (поперечная оптическая мода)	[97, 98]
955	Валентные колебания Si–OH	[97, 98]
800	Колебания тетраэдров $[\text{SiO}_4]$	[97]
465	Деформационные колебания O–Si–O	[97]

Известно, что эволюция ксерогелей при их сушке и термообработке до состояния стекла проходит на различных метастабильных уровнях.

Формирование элементов сетки стекла внутри частиц геля и взаимодействие частиц с последующим образованием трехмерного высокополимеризованного каркаса составляет молекулярный уровень процесса стеклообразования. Развитие и исчезновение поровой структуры являются процессами субмикроскопического (наноструктурного) уровня [92].

Степень искажения атомного каркаса можно оценить по состоянию групп Si–O–Si, что, в свою очередь, определяется по частотам полос в спектрах КР-образцов ксерогелей, термообработанных при различных температурах. Из рассмотрения спектров КР видно, что по мере увеличения термообработки положение максимумов двух наиболее интенсивных полос:  $\lambda = 1060 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания Si–O–Si) и  $460 \text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания), смещаются в сторону более высоких частот, приближаясь к значениям, характерным для кварцевого стекла ( $1120$  и  $490 \text{ см}^{-1}$ , соответственно). Это смещение указывает на внутреннюю наноструктурную перестройку кремнекислородного каркаса и увеличение жесткости силикатной сетки. В то же самое время, полосы  $795 \text{ см}^{-1}$  (мода  $\omega_3$ ) и  $610 \text{ см}^{-1}$  (кольцевые кремнеземные структуры) становятся при повышении температуры более определенными, интенсивность полосы  $976 \text{ см}^{-1}$  (изолированные силанольные группы) резко падает, а при  $T = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$  эта полоса практически исчезает. Таким образом, можно констатировать, что при  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  из стеклообразного пористого кремнезема фактически формируется прозрачное кварцевое стекло, а гидроксильные группы входят в состав стекла, располагаясь в пустотах кремнекислородного каркаса [100].

На основании проведенных исследований предложена модель коллапсирования мультидисперсного геля, для упрощения показанная в двумерном изображении на рис. 2.33. Созревший и высушенный при  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  гель, состоящий из глобул  $\text{SiO}_2$  размером от  $10$  до  $300 \text{ нм}$ , по мере термообработки подвергается сжатию и упрочению. Скелетообразующая

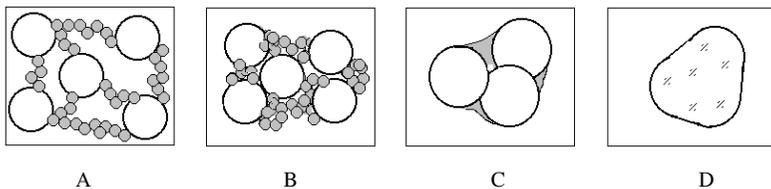


Рис. 2.33. Модель процесса коллапсирования ксерогеля: А –  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ; В –  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ; С –  $800\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ; D –  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  (стекло)

фаза аэросильных частиц  $\text{SiO}_2$  противостоит резкому коллапсированию пористой структуры. Поэтому из тела геля через большие поры легко удаляется вода, растворители, примеси. При повышении температуры происходит перестройка каркаса. Мелкие поры заполняются кремнеземом, скелет упрочняется, а в интервале стеклования (1100-1200 °С) формируются вторичные глобулы, промежутки между которыми заполняются изоморфной цементирующей фазой диоксида кремния. Таким образом, при термообработке гелей, проводимой с определенной скоростью, удается избежать растрескивания и вспенивания стеклообразного материала – явлений, характерных для безаэросильных, алкоксидно-формируемых гелей [101].

## **Глава 3**

# **СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЛЕГИРОВАННЫХ И ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ВЫСОКОЧИСТЫХ КВАРЦЕВЫХ ГЕЛЬ-СТЕКОЛ**

На основе физико-химических закономерностей и моделей эволюции коллоидно-кремнеземной системы от золя до стеклообразного состояния, а также поисковых исследований нами предложен ряд схем синтеза и формирования чистого кварцевого стекла, отличающихся между собой как количеством и последовательностью технологических операций, так и применением тех или иных химических реагентов и материалов [90, 102-104]. Главным критерием выбора варианта схем синтеза являлось назначение получаемого материала, а основными критериями качества – оптические параметры, содержание ионов гидроксила и процент выхода годных (целых) заготовок.

В результате экспериментальных исследований и анализа формируемых стеклообразных материалов, разработано два оптимизированных варианта синтеза чистого кварцевого стекла на основе модифицированных золь-гель процессов: «экономичный» золь-гель процесс, отличительной особенностью которого является гетерогенный гидролиз ТЭОС, применение аэросилов марок А-175 и А-130 и стеклование в воздушной или инертной атмосфере [102, 103] и «длинный» процесс – с применением гомогенного гидролиза ТЭОС в среде этанола, добавлением аэросила Т30, обезвоживанием гелей в галогеносодержащих газах, стеклованием в атмосфере гелия с последующими термообработками при повышенных температурах [90, 93]. В результате осуществления «экономичного» золь-гель процесса были синтезированы формованные стекломатериалы среднего оптического качества, с большим содержанием гидроксильных групп, пригодные, в основном, для оптико-механических и электронно-технических приборов бытового назначения, а также термостойких окон, подложек и электроизоляторов. По своим параметрам этот синтезированный стекломатериал соответствует техническому кварцевому стеклу.

Процесс золь-гель синтеза по второму варианту предназначен для получения высокочистого обезвоженного кварцевого стекла для специальных применений – в волоконной оптике, лазерной технике, электронике, акустике и т. д.

### 3.1. РАЗРАБОТКА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРОЦЕССОВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА КВАРЦЕВЫХ СТЕКОЛ

#### 3.1.1. Получение нелегированного гель-стекла

Модифицирование классического алкоксидного золь-гель процесса синтеза кварцевого стекла путем добавления в золь наполнителей – аэросилов – требует введения в схему синтеза ряда новых технологических операций: диспергирования агломерированного кремнезема, центробежной сепарации твердых частиц (грита) и крупных агрегатов, промывки мезопористого геля в воде и др.

Схема алкоксидного золь-гель процесса с элементами модифицирования приведена на рис. 3.1.

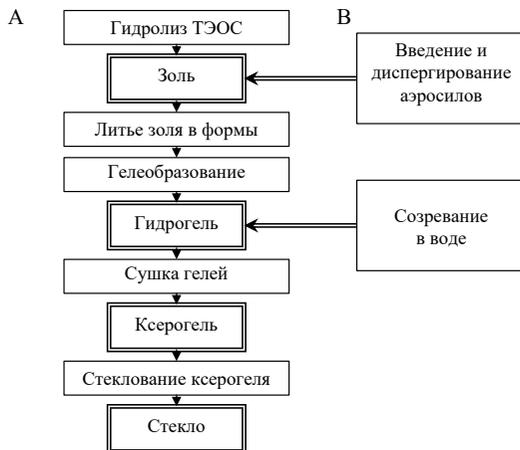


Рис. 3.1. Схема классического алкоксидного золь-гель процесса: А – с элементами модифицирования ряда этапов; В – при получении технического кварцевого стекла

Структурную схему оптимизированного процесса золь-гель синтеза технического кварцевого стекла можно разделить на 4 блока:

Б1 – приготовление полидисперсного золя;

Б2 – формирование гидрогеля;

Б3 – сушка геля;

Б4 – стеклование.

**В состав блока Б1** входят операции подготовки и смешивания реагентов: ТЭОС, дистиллированная вода, кислотный катализатор – HCl. В ТЭОС, подвергнутый вакуумной дистилляции, вводят 0,01N раствор соляной кислоты при перемешивании лопастной мешалкой во фторопластовом или кварцевом стакане при следующем соотношении компонентов:  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4:\text{H}_2\text{O}:\text{HCl} = 1:16:0,01$ . pH смеси составляет ~ 2,5 ед., температура начала процесса – комнатная. При прохождении реакции гидролиза и поликонденсации температура смеси повышается на 8-10 °С. После остывания гидролизата емкость с золем помещают в УЗ-ванну типа УЗО-4 при одновременном механическом перемешивании с помощью лопастной мешалки. В емкость добавляют аэросил А-175 или А-300 небольшими порциями. Количество аэросила и кремнезема в золе соответствует мольному отношению по  $\text{SiO}_2$ , равному 1:1.

Продолжительность механо-химической обработки золя составляет 1,5 ч. Для уменьшения испарения жидкой фракции и разбрызгивания смеси емкость закрывают крышкой с прорезью для мешалки. После диспергирования аэросила модифицированный золь содержит частицы гидратированного кремнезема, частицы аэросила, агломераты аэросила, крупные стекловидные включения (грит), случайные загрязнения (пыль). Для удаления нежелательных примесей и крупных конгломератов аэросильных частиц проводится операция центробежной сепарации. Смесь разливают в металлические стаканы, футерованные фторопластом, и центрифугируют на центрифуге типа ЦЛС-3 при скорости вращения 2800 об/мин в течение 1,5-2 ч. После окончания процесса золь осторожно сливают в колбу и оставляют для остывания и гомогенизации на несколько часов. Полученный таким образом полидисперсный золь имеет pH = 3,5; общее содержание  $\text{SiO}_2$  в золе 15 мас. %; плотность 1,03 г/см<sup>3</sup>; стойкость к самопроизвольному гелеобразованию при комнатной температуре – около 6 суток.

**Блок Б2 – формирование геля** – включает в себя операции введения в полидисперсный золь водного 0,2N раствора аммиака до значения pH = 5,5 – 6,5 небольшими порциями при постоянном перемешивании золя, литье золя в гидрофобные формы через капроновый фильтр с размером ячеек 50 мкм, гелеобразование (затвердевание) золя в формах с закрытыми крышками. Время гелеобразования до полного затвердевания – 50-60 мин. После фор-

мирования геля крышку снимают и гели заливают дистиллированной водой с температурой 20-25 °С. После заливки гелей водой начинается бурное выделение этанола и газов из тела геля, а также объемная усадка. Гели выдерживают в воде, в зависимости от их размеров, в течение 1,5-3 суток, причем наилучшие условия для удаления примесей из мезопористой структуры создаются при извлечении гелей из форм под водой и помещении их в воде на подставки (например, стеклянные шарики) и смене воды 3-4 раза за период промывки и созревания. Во время гидрообработки происходит упрочнение геля, замена в порах этанола на водную среду, удаление из интермицеллярного пространства ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{OH}^-$  и водорастворимых примесей (например, хлоридов металлов).

**Блок Б3 – сушка геля.** Гели, прошедшие гидрообработку в дистиллированной воде, обладающие достаточной прочностью для манипуляций, извлекаются из жидкой среды с помощью специальных приспособлений или вручную (в резиновых перчатках), далее помещаются в пористые коробки или специальные контейнеры для сушки с перфорированными крышками (см. раздел 2.1). Контейнеры помещают в сушильный шкаф или термостат с  $T = 55 \pm 5$  °С, где они находятся в течение 7-10 суток. В этот период продолжается созревание геля, удаляется вода из внутренних объемов геля, продолжается усадка и упрочнение кремнекислородного каркаса геля. Об окончании этапа сушки судят по достижении постоянной массы геля и побелению всего объема. Высушенные гели (ксерогели) запаивают в полиэтиленовые пакеты и помещают в эксикатор. В таких условиях гели могут храниться без изменения параметров в течение нескольких месяцев. Ксерогели после операции сушки характеризуются следующими параметрами:

- кажущаяся плотность ..... 0,85-0,9 г/см<sup>3</sup>;
- прочность на изгиб ..... 1,5-3 МПа;
- тип структуры ..... мезопористая;
- удельная поверхность пор ..... 200-250 м<sup>2</sup>/г;
- размер пор ..... 3,5-50 нм.

**Блок Б4 – стеклование ксерогелей.** Операцию спекания ксерогелей до состояния прозрачного кварцеподобного материала проводят в муфельной печи в атмосфере воздуха или, на этапе вязкого течения, в атмосфере гелия. В связи с тем, что в поровой структуре геля еще находится адсорбированная вода и остатки органики (этанола), при быстром подъеме температуры может происходить растрескивание гелей на куски, особенно это существенно для образцов толщиной более 1 см. В связи с этим был разработан график подъема температуры, представленный на рис. 3.2.

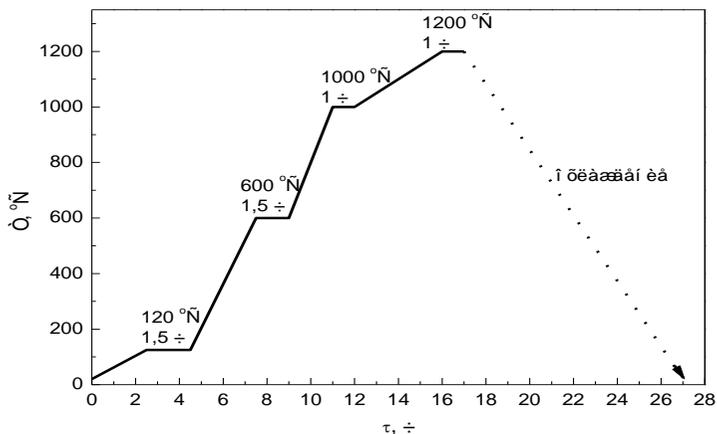


Рис. 3.2. График подъема температуры при спекании ксерогелей в воздушной атмосфере

Подъем температуры от комнатной до 120-130 °С осуществляют со скоростью 50 °С/ч и при этой температуре производят выдержку образцов в течение 1,5-2 ч для удаления остатков свободной воды. Далее следует подъем температуры до 600 °С со скоростью ~ 200 °С/ч, и выдержкой при 600 °С в течение 1,5-2 ч для удаления адсорбированной воды и полного выгорания органических остатков. Для завершения процессов поликонденсации в гидроксированном кремнекислородном каркасе производят медленный подъем до 1000 °С, выдержку в течение 1 ч, и для полного прохождения процессов вязкого течения и стеклообразования поднимают температуру до 1200 °С со скоростью 50 °С/час. Далее печь выключают и образцы медленно охлаждают с печью в течение 10-16 ч. Термообработку при операции стеклования осуществляют в муфельных печах типа СНОЛ-1,6. 25. 1/9-И4. Высушенные гели размещают в подовом пространстве печи на подставках из кварцевого стекла, предварительно промытых в 40-процентном растворе плавиковой кислоты для предотвращения вероятной кристаллизации стекла. Обработку гелей на конечном этапе (после 1000 °С) для улучшения оптического качества проводили на установке газового дегидроксирования и стеклования (см. раздел 2.1) при температурах 1200-1250 °С в атмосфере гелия. Сформированный на воздухе стеклообразный материал обладает физико-химическими и механическими свойствами, присущими кварцевому стеклу [105], однако содержит повышенное количество ионов гидроксила

(до 2500 ppm), остаточные микропоры и имеет плотность 2,18-2,19 г/см<sup>3</sup>. Дальнейший нагрев синтезированного материала выше 1200-1250 °С приводит к его пузырению и вспениванию за счет образования в его структуре свободной воды, выделившейся в виде пара.

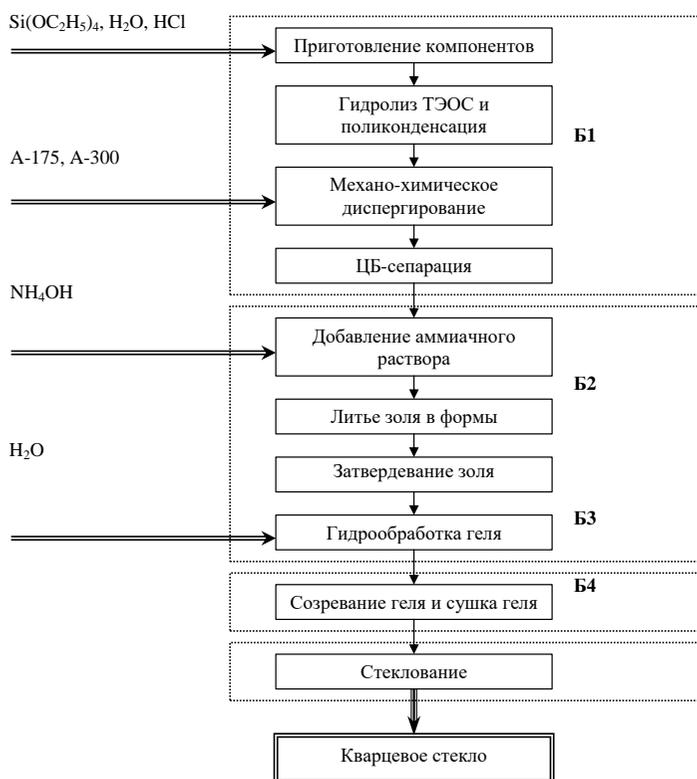


Рис. 3.3. Структурная схема процесса синтеза технического кварцевого стекла

В результате оптимизации технологических условий и исследования этапов «экономичного» золь-гель процесса была разработана структурная схема синтеза технического кварцевого стекла (рис. 3.3), позволяющая получать объемно-формованные образцы стеклообразного кварце-

подобного материала с высокой эффективностью и воспроизводимостью. В соответствии с этой схемой были получены экспериментальные образцы пластин кварцевого стекла размером  $160 \times 160 \times 6$  мм, блоки толщиной до 20 мм, диски диаметром до 60 мм, заготовки конденсорных термостойких линз диаметром до 60 мм, трубки сложных профилей и другие изделия (рис. 3.4).

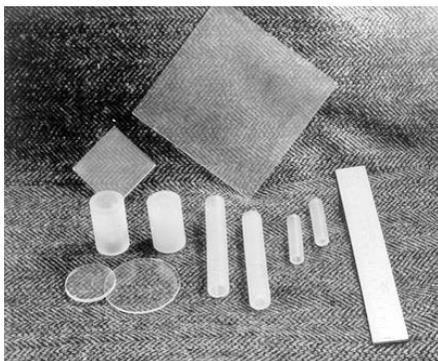


Рис. 3.4. Изделия из технического кварцевого стекла

Разработанный способ синтеза лег в основу опытно-промышленной технологии производства заготовок из гелевого кварцевого стекла.

### 3.1.2. Синтез фторсодержащего высокочистого кварцевого гель-стекла

Для получения обезвоженного кварцевого стекла высокой чистоты для специальных оптических применений классический алкоксидный процесс был в значительной степени модифицирован. Помимо введения наполнителя-модификатора в состав золя, диспергирования и ц/б сепарации, в схему золь-гель процесса синтеза были введены операции вакуумирования золя перед процессом литья для удаления пузырьков воздуха, многократная промывка геля бидистиллированной или деионизованной водой, дегидроксилирование в потоке галогенсодержащих газов в смеси с кислородом, обязательное спекание в атмосфере гелия и дополнительная высокотемпературная термообработка с целью гомогенизации и снятия напряжений.

Технологические режимы и условия проведения синтеза дегидроксилированного кварцевого стекла были исследованы и оптимизированы в соответствии с требованиями назначения синтезируемого продукта и итоговых характеристик (оптических, содержания гидроксил-ионов, процент выхода годных изделий).

В цепочку технологических операций лабораторного золь-гель процесса синтеза дегидроксилированного кварцевого стекла входят следующие операции:

**1. Приготовление исходного золя.** Золь формируется путем гомогенного гидролиза ТЭОС марки ОСЧ-14-50-П-1 (ТУ 5-09-5230-85), подвергнутого дополнительной вакуумной дистилляции непосредственно перед использованием, в кварцевом стакане объемом 2 л в водно-спиртовой смеси ( $\text{H}_2\text{O}$  – бидистиллят,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  – марки «Экстра» и 0,1N раствор  $\text{HCl}$ ) при объемном соотношении компонентов  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$

–  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  –  $\text{H}_2\text{O}$  –  $\text{HCl}$  = 1:2,5:1:1. pH смеси составляет 2-2,5 ед. Смесь перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре для полного прохождения реакции гидролиза и поликонденсации, при этом ее температура поднимается на 1-2 °С. После остывания гидролизата в первичный золь добавляют 0,1N раствор аммиака ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , марки ОСЧ) для увеличения объема жидкой фазы перед диспергированием аэросила. pH смеси перед введением аэросила составляет ~ 3,5 ед.

**2. Диспергирование** ультрадисперсного порошка аэросила Т30 (HDK Wacker Chemie, GmbH, Германия) в первичном золе производят на установке типа УЗО-44 на частоте 44 кГц в течение 1,5-2 ч при одновременном механическом перемешивании суспензии лопастной мешалкой. Аэросил в первичный золь вводят небольшими порциями, причем окончательное молярное соотношение  $\text{SiO}_2$  в золе и аэросиле составляет 1:3. Суммарная концентрация  $\text{SiO}_2$  в полидисперсном золе составляет 15-18 %, плотность – 1,035 г/см<sup>3</sup>, pH = 3,5-4,0, стойкость к самопроизвольному гелеобразованию при комнатной температуре – не менее 5 суток.

**3. Центробежную сепарацию** конгломератов аэросила, грита и случайных примесей (пыли, ворсинок) проводили с помощью центрифуги ЦЛС-3 при скорости 2800 об/мин в течение 45 мин.

**4.** Для управляемого **гелеобразования** полидисперсный золь с pH 3,5-4,0 нейтрализуется 0,1N раствором аммиака ( $\text{NH}_4\text{OH}$  марки ОСЧ) до значения pH 5,5-6,5. После этого емкость с золем вакуумируется.

**5.** Для удаления из объема золя пузырьков газа проводится его **вакуумирование**. Операция осуществляется в вакуумном шкафу при температуре  $20 \pm 5$  °С в течение 15 мин при разряжении  $2 \cdot 10^{-1}$  торр.

6. Далее золь медленно **заливается** в гидрофобные литьевые формы (фторопласт, полистирол), предварительно тщательно вымытые и обеспыленные, размеры которых в 3 раза превосходят размеры будущей заготовки. Литье золь производят через капроновый фильтр-сетку с размером ячеек 50×50 мкм. Для получения особо ответственных оптических деталей литьевые формы с золем до момента гелеобразования могут дополнительно вакуумироваться в тех же условиях, что и в п. 5. В случае формования трубок используются специальные цилиндрические литьевые формы с двумя крышками, которые после заливки помещаются в устройство (станок) для формования трубок центробежным способом (подробно этот процесс будет описан в п. 4.2).

7. **Гелеобразование** проводят в литьевых формах с закрытыми крышками (30-60 мин). Для контроля точного времени полного затвердевания используют контрольные образцы, заливаемые в чашки Петри. Время гелеобразования в зависимости от температуры помещения составляет 30-50 мин.

8. Для извлечения геля из формы производится его **усаживание** с помощью заливки бидистиллированной или деионизованной водой с температурой  $20 \pm 5$  °С после полного затвердевания геля и открывания герметичных крышек. При появлении достаточной усадки (1-3 %), гель отделяется от стенок литьевой формы и извлекается из нее специальными приспособлениями или путем переворачивания формы. Извлечение геля осуществляется в водную среду промывочной ванны.

9. **Промывка** гелей с целью удаления примесей этанола, ионов хлора, аммония и растворимых примесей проводится в промывочной ванне с объемом  $V_B \gg V_{\text{геля}}$  при смене воды 3-4 раза в течение 1-3 суток в зависимости от размеров и формы геля.

10. После промывки гели **извлекаются** из ванны с водой с помощью специальных приспособлений или вручную (в резиновых перчатках) и помещаются в специальные контейнеры или приспособления для сушки (см. раздел 2.1). Сушка производится в термощкафу или термостате при температуре 30-60 °С, влажности воздуха 45-50 % в течение 7-10 суток в зависимости от размеров и формы гелей. Цилиндрические и трубчатые гели могут подвергаться ускоренной сушке в динамических условиях при вращении на валках. О завершении этапа сушки гелей судят по достижении постоянной массы образца и по изменению цвета (от опалесцирующего до молочно-белого). Высушенные гели (ксерогели) имеют следующие параметры:

- кажущаяся плотность ..... 0,70-0,75 г/см<sup>3</sup>;
- прочность на изгиб ..... 1,0-2,0 МПа;
- тип структуры ..... мезопористый;
- удельная поверхность ..... 250-300 г/см<sup>2</sup>;

- размеры пор ..... 5-20 нм со средним размером  $\sim 10$  нм.

**11-12. Дегидроксилирование и стеклование гелей.** Операции газового дегидроксилирования и стеклования ксерогелей проводят в установке финишного спекания без извлечения заготовки. Образец ксерогеля, прошедший сушку при  $60^\circ\text{C}$  помещают в трубчатый реактор из чистого кварцевого стекла, находящийся в трубчатой печи с резистивным нагревателем, далее его подключают к газовой системе. Через реактор пропускают смесь фреон/кислород и включают нагрев. До уровня  $1000^\circ\text{C}$  скорость подъема температуры составляет  $\sim 300^\circ\text{C/ч}$ , на графике изменения температуры делают две остановки – при  $400^\circ\text{C}/0,5$  ч и при  $600^\circ\text{C}/0,5$  ч. При температуре  $1000^\circ\text{C}$  осуществляется изотермическая выдержка в течение 1,5 ч. Далее ток смеси  $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3/\text{O}_2$  отключают и в реактор вводят очищенный и осушенный гелий. Температуру реактора медленно поднимают ( $\psi = 100^\circ\text{C/ч}$ ) до  $1280^\circ\text{C}$  и на этом уровне производят изотермическую выдержку в течение 1,5-2 ч для полного стеклования ксерогеля. Концентрация хладона-113 в газовой смеси в течение всего процесса дегидроксилирования поддерживается на уровне 1,5 г/л путем термостатирования барботера с фреоном ( $T_{\text{б}} = 0^\circ\text{C}$ ), а скорость потока дегидроксилирующей смеси составляет  $\sim 0,1$  л/мин. Поток  $\text{He}$  пропускают в реактор со скоростью 0,2 л/мин. После изотермической выдержки печь отключают и образец медленно остывает со скоростью  $\sim 100^\circ\text{C/час}$ .

График изменения температуры в процессах дегидроксилирования и стеклования приведен на рис. 3.5.

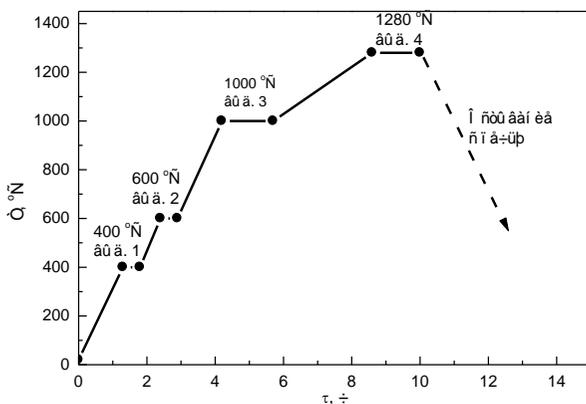


Рис. 3.5. График изменения температуры в реакторе дегидроксилирования и стеклования ксерогелей во времени

**13. Высокотемпературный отжиг.** Кварцевое стекло, формируемое в атмосфере гелия после газового дегидроксилирования может содержать следующие дефекты:

- напряжения в структуре;
- остаточные микропоры;
- неоднородное распределение примеси фтора.

Для устранения этих дефектов и уменьшения их влияния на оптические параметры стекла проводится операция отжига заготовок на воздухе в силитовой трубчатой печи типа СУОЛ-0,25. 1/12,5И2УХЛ4. 2 в соответствии с оптимизированным температурным графиком (рис. 3.6).

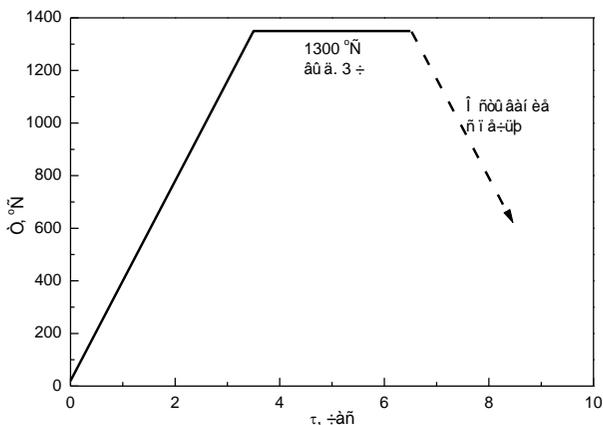


Рис. 3.6. Температурно-временной график операции отжига

В результате изучения и оптимизации технологических операций была разработана структурная схема синтеза, позволяющая получать заготовки «обезвоженного» кварцевого стекла оптического качества с выходом годных изделий 70-80 % в форме пластин, стержней и трубок.

Примесный состав «обезвоженного» кварцевого стекла определяли с помощью микрорентгеновского анализатора спектров CAMECA IMS4F (Франция). Количественный анализ проводили в сравнении с эталонным образцом, содержание примесей в котором известно. В качестве эталонного был взят образец особо чистого кварцевого стекла КС-4В (производства ТОО «ИРУВИСИЛ», г. Санкт-Петербург). Из сравнительного анализа масс-спектров вторичных ионов в диапазоне от 10 до 100 мас. чисел можно сделать заключение, что стекло КС-4В содержит в несколь-

ко раз больше примеси углерода, чем гелевое кварцевое стекло (точные данные по примесям С в сертификате на КС-4В отсутствуют), а процентное содержание основных примесей находится на уровне  $10^{-6}$ - $10^{-8}$  % (кроме примеси фтора, содержание которого в «сухом» гелевом кварцевом стекле достигает 0,45 мас. %) (табл. 3.1).

Таблица 3.1

**Сравнительное содержание основных металлических примесей  
в стекле КС-4В и гелевом кварцевом стекле, обезвоженном  
в газовой смеси  $C_2Cl_3F_3/O_2$**

Примеси	КС-4В, мас. %	Гельное кварцевое стекло, мас. %
Al	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$
Ca	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$
Co	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$
Cr	$1,5 \cdot 10^{-7}$	не обнаружено
Cu	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$
Fe	$4,0 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$
Mg	$4,5 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$
Mn	$4,5 \cdot 10^{-8}$	$4,5 \cdot 10^{-8}$
Mo	$4,5 \cdot 10^{-8}$	$4,5 \cdot 10^{-8}$
Ni	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$
Pb	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$
Sn	$1,5 \cdot 10^{-7}$	не обнаружено
Ti	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
Zn	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
W	$4,5 \cdot 10^{-7}$	не обнаружено

Частично обезвоженное кварцевое стекло ( $[OH^-] \approx 50-70$  ppm) получали в соответствии со схемой синтеза, приведенной на рис. 3.7 [86].

Ксерогель, прошедший сушку при  $60^\circ C$  (7-10 суток) помещают в муфельную печь на кварцевую подставку и обжигают при  $600^\circ C$  для удаления адсорбированной воды и выгорания органических примесей. После остывания его пропитывают 5-процентным раствором HF в ацетоне путем прокачки импрегнирующей жидкости в условиях небольшого

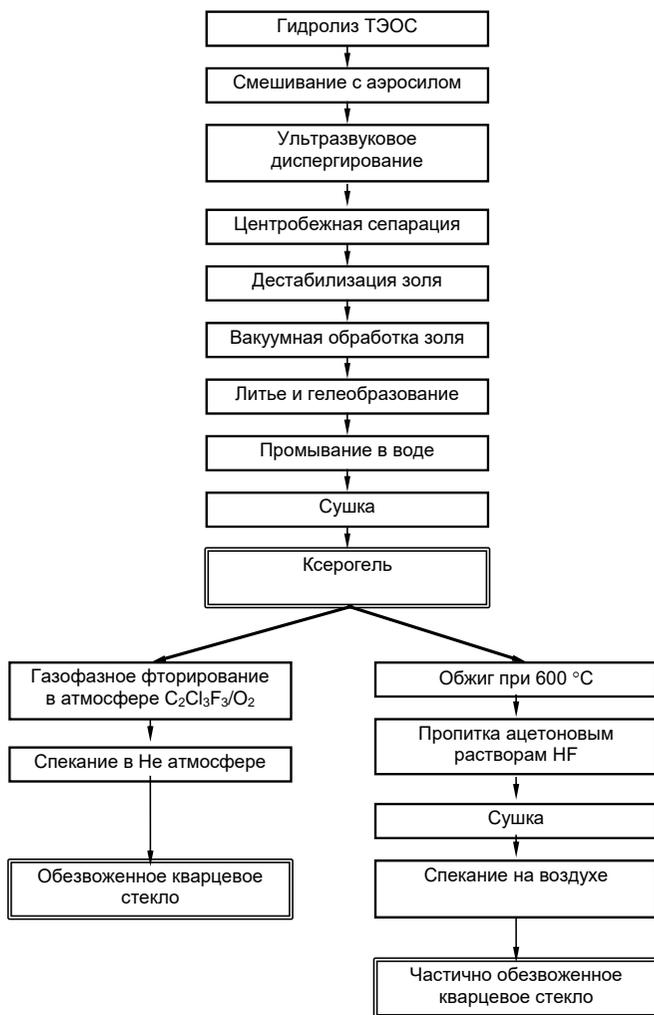


Рис. 3.7. Схема синтеза гелевого кварцевого стекла: А – «сухого»; В – частично обезвоженного

разряжения ( $10^{-1}$ - $10^{-2}$  мм рт. ст.). Далее образец помещают в сушильный шкаф для удаления растворителя и выдерживают его при температуре 60-80 °С в течение 2-3 ч. Спекание образцов гелей до состояния про-

зрачного стекла осуществляют на воздухе при температуре 1200-1300 °С в муфельной печи или в токе гелия при тех же температурных условиях в установке финишного стеклования. В данном случае подъем температуры от 20 до 1300 °С осуществляют со скоростью ~ 300 °С/ч без остановок. Образец выдерживают при температуре 1250-1300 °С в течение 1,5-2 ч для полного стеклования, далее следует остывание с печью. Синтезируемое таким образом частично обезвоженное стекло может подвергаться дальнейшим термическим обработкам – высокотемпературному отжигу, растяжке на газовой горелке и т. п.

## **3.2. ФОРМИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ЗАГОТОВОК ИЗ ВЫСОКОЧИСТОГО КВАРЦЕВОГО ГЕЛЬ-СТЕКЛА**

### **• Формование стержневых заготовок**

Далее приводятся основные этапы формования стержневых заготовок из гелевого кварцевого стекла высокой степени чистоты. Подготовленный соответствующим образом полидисперсный золь (после добавления раствора аммиака) заливают в литьевую форму, изготовленную из фторопласта Ф-4, в виде цилиндра, поставленного вертикально, с двумя плотно закрывающимися крышками. Диаметр формы  $40 \pm 1$  мм, длина  $250 \pm 3$  мм. Золь заливают через капроновый фильтр с размером ячейки  $50 \times 50$  мкм для удаления конгломератов аэросила, пыли и пузырьков воздуха. После заливки формы до уровня на 30-40 мм ниже верхнего торца, ее закрывают герметично крышкой и выдерживают в таком состоянии до полного гелеобразования. Момент полного затвердевания определяют по исчезновению текучести “свидетеля”, т. е. порции того же золя, залитого в чашку Петри.

После прохождения процесса гелирования верхнюю крышку открывают и заливают гель бидистиллированной водой до края формы. Через 2-3 ч гель усаживается и отходит от стенок формы, после чего открывается нижняя крышка и литьевая форма с гелем помещается на подставку для сушки (см. раздел 2.1), полностью погруженную в сосуд с бидистиллированной водой или подвешивается на резиновые растяжки специального приспособления для сушки в подвешенном состоянии. Далее литьевую форму медленно и осторожно извлекают из воды, а тело геля остав-

ся на подставке или повисает на резиновых растяжках в сосуде с водой. Операция отмытки стержневых гелей осуществляется в вертикальном положении в течение 2,5-3 суток, далее гидрогель с подставкой извлекается из воды и помещается в термостат для сушки.

Сушка гелей проводится при температуре  $30 \pm 5$  °С в течение 7-10 суток до постоянной массы. Во время сушки происходит усадка по трем координатам. После выдержки заготовок в термостате, они помещаются в картонные коробки и дополнительно сушатся при температуре  $60 \pm 5$  °С в течение 3-5 суток. Высушенная цилиндрическая заготовка запаивается в полиэтиленовый пакет и может храниться в таком состоянии без изменения параметров несколько месяцев. Качество поверхности стержня формируемого кварцевого стекла определяется качеством обработки внутренней поверхности литейной формы.

Далее заготовки ксерогелей поступают на операцию газового дегидроксидирования и стеклования в атмосфере He ( $T_{ст} = 1280-1300$  °С). В связи с относительно большим диаметром и длиной стержней, с целью удаления остаточных микропор и выпрямления заготовок после операции стеклования, проводится операция допекания при температуре 1350 °С в воздушной атмосфере в трубчатой силитовой печи типа СУОЛ-0,25.1/12.5-И2УХЛ4.2.

Для получения заготовок нужного диаметра проводят проплавку и растяжку заготовок на термомеханическом станке при нескольких проходах кислородно-водородной горелки. Так как остывание заготовок после проплавления происходит с большей скоростью, в стекле возникают термомеханические напряжения, снимаемые с применением операции отжига.

Операция отжига проводится в трубчатой или муфельной печи в воздушной атмосфере при подъеме температуры до 1200 °С со скоростью 300 °С/ч и выдержке при максимальной температуре 7-8 ч. После выключения образцы остывают вместе с печью.

После термических обработок для измерения оптических параметров стержни подвергаются механической обработке (шлифовка, полировка, торцевание).

Измерения оптических параметров синтезированного кварцевого стекла стержневых заготовок проводили на образцах, вырезанных из центральной части стержня, толщиной  $4 \pm 0,2$  мм. Противоположные грани подвергались плоскопараллельной шлифовке и полировке до оптического класса чистоты поверхности. Распределение показателя преломления по диаметру заготовок измеряли на установке типа Р-102 (YORK TECHNOLOGY, Англия)\*.

---

\* Измерения профиля показателя преломления были любезно выполнены в ИОФ РАН, г. Москва.

Содержание примесей в синтезированных стержнях из обезвоженного гелевого кварцевого стекла (за исключением примесей фтора и гидроксильных групп) по данным спектрально-химического анализа составило, мас. %:

$Mn < 8 \cdot 10^{-7}$ ,	$Cr < 10^{-6}$ ,	$Cu < 10^{-7}$ ,	$Al < 5 \cdot 10^{-7}$ ,
$Mg < 8 \cdot 10^{-7}$ ,	$Sn < 3 \cdot 10^{-7}$ ,	$Fe < 3 \cdot 10^{-6}$ ,	$Ca < 2 \cdot 10^{-6}$ ,
$Pb < 7 \cdot 10^{-7}$ ,	$Co < 3 \cdot 10^{-7}$ ,	$Ni < 10^{-6}$ ,	$Ag < 8 \cdot 10^{-8}$ .

Спектр пропускания данного стекла в диапазоне 200-3000 нм не содержит пиков поглощения, связанных с гидроксил-ионами и соответствует спектрам «безводного» стекла марок КУВИ и КС-4В.

По двулучепреломлению стекло стержней соответствует 2-ой категории по ГОСТ 15130-86. Свилы в стекле отсутствуют. По мелкозернистой неоднородности стекло соответствует категории 01. По параметру пузырьности – категории 3 (имеются единичные пузыри диаметром не более 0,5 мм). По включениям обработанное кварцевое гелевое стекло соответствует категории 2 по ГОСТ 15136-86 (имеются единичные непрозрачные включения диаметром не более 1,0 мм).

Распределение показателя преломления по диаметру для образцов, отожженных на воздухе при температуре 1350 °С в течение 3 ч, проплавленных и растянутых на газовой горелке (водородно-кислородное пламя) при температуре 1900-2100 °С приведено на рис. 3.8. Распределение по диаметру стержня носит сложный характер, связанный с неоднородным легированием фтором в процессе обработки пористых заготовок в атмосфере  $C_2Cl_3F_3/O_2$  с последующим спеканием в токе He и удалением гидроксил-ионов путем диффузии по поверхности пор кремнекислородного каркаса (табл. 3.2). На стержни 2М4 и 2М8 были предварительно надеты и припаяны опорные трубки из чистого промышленного кварцевого стекла для уменьшения ошибки измерения от краевых эффектов. Из рассмотрения влияния режимов термообработки при спекании можно сделать заключение, что длительная выдержка на финишной операции стеклования в атмосфере He приводит к более равномерному распределению показателя преломления по диаметру стержня, а следовательно, и более однородному легированию фтором.

Известно, что показатель преломления в кварцевом стекле линейно зависит от концентрации в нем фтора [27], а большое значение  $\Delta n$  между внутренними слоями и наружным слоем материала стержня может приводить к нежелательным явлениям рассеяния света в волоконных световодах, вытянутых из таких заготовок.

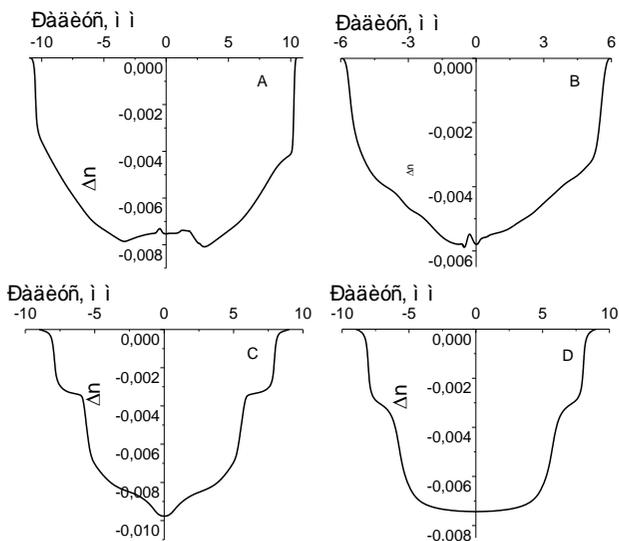


Рис. 3.8. Распределение показателя преломления по диаметру образцов кварцевых стержней: А – 1М1; В – 1М20; С – 2М4; D – 2М8

Таблица 3.2

**Режимы обработки стержней  
перед измерением профиля показателя преломления**

№ образца	Режимы обработки	$\Delta n$ , max	Примечание
1М1	Фреон/кислород 1000 °С Гелий 1250 °С Воздух 1300 °С	0,0076	Стержень не растянут, $\varnothing 20$ мм, $l = 150$ мм
1М20	Фреон/кислород 1000 °С Гелий 1250 °С	0,0057	Растянут на $O_2/H_2$ -горелке, $\varnothing 10$ мм, $l = 200$ мм
2М4	Фреон/кислород 600 °С Гелий 1300 °С	0,0098	Растянут на $O_2/H_2$ -горелке, $\varnothing 10$ мм, $l = 200$ мм
2М8	Фреон/кислород 600 °С Гелий 1300 °С Воздух 1350 °С	0,0075	Растянут на $O_2/H_2$ -горелке, $\varnothing 10$ мм, $l = 220$ мм

### • Формование трубчатых заготовок

Трубчатые заготовки из кварцевого стекла, легированного фтором, могут применяться в качестве основы для получения преформ для вытяжки одномодового оптического волокна (методом диффузии наружу [50]), а также в качестве опорных труб при создании заготовок типа «стержень-в-трубке» или при использовании такой трубки в качестве основы для нанесения световедущего слоя на MCVD-установке.

Трубки, формируемые из кварцевого стекла в модифицированном золь-гель процессе, имеют ряд преимуществ перед опорными трубками, получаемыми традиционными методами:

- легирование фтором, понижающим  $\Delta n$  до необходимого значения;
- гладкая внутренняя поверхность;
- идеальная геометрия, достигаемая при формировании трубок центробежным способом.

Процесс формирования трубок в технологической схеме синтеза отличается от формирования стержней и заготовок пластинчатой геометрии и будет рассмотрен более подробно.

Полидисперсный золь, предназначенный для формирования геля, готовится аналогично золю, применяемому для изготовления стержней. Золь, дестабилизированный раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  до значения  $\text{pH} = 6,5$  заливается в цилиндрическую литьевую форму, предварительно промытую, осушенную и обеспыленную, изготовленную из фторопласта Ф4. Объем заливаемого золя равен объему тела будущего геля и рассчитывается заранее в зависимости от размеров трубки и толщины стенок будущей трубки. Одновременно в чашку Петри заливается часть золя в качестве «свидетеля», литьевая форма закрывается герметично крышками и вставляется в патрон прецизионного револьверного станка. Включается вращение патрона станка со скоростью 700-1000 об/мин. Во время вращения жидкость формирует трубку внутри литьевой формы и через 20-30 мин она затвердевает, о чем судят по потере текучести образца-свидетеля. После затвердевания станок останавливают, литьевую форму извлекают из патрона и помещают в ванну с бидистиллированной водой, где обе крышки открывают; гель начинает «усаживаться» в воде и отстает от стенок. Далее гель извлекают из формы и промывают в течение 2-3 суток в зависимости от размеров трубки. Допускается динамическая промывка с пропуском потока жидкости через трубку геля (см. раздел 2.4). Трубки больших размеров извлекают с помощью специальных приспособлений, промывают и сушат в подвешенном состоянии (см. раздел 2.1). После прохождения процесса сушки, аналогично сушке стержней, гелевые трубки подвергают дегидроксилированию и стеклуют в установке финишного спекания в атмосфере  $\text{He}$ . Линейные размеры остеклованных трубок в

2,5-3 раза меньше литейной формы и зависят, как и в предыдущем случае, от технологических соотношений исходных компонентов (рис. 3.9).

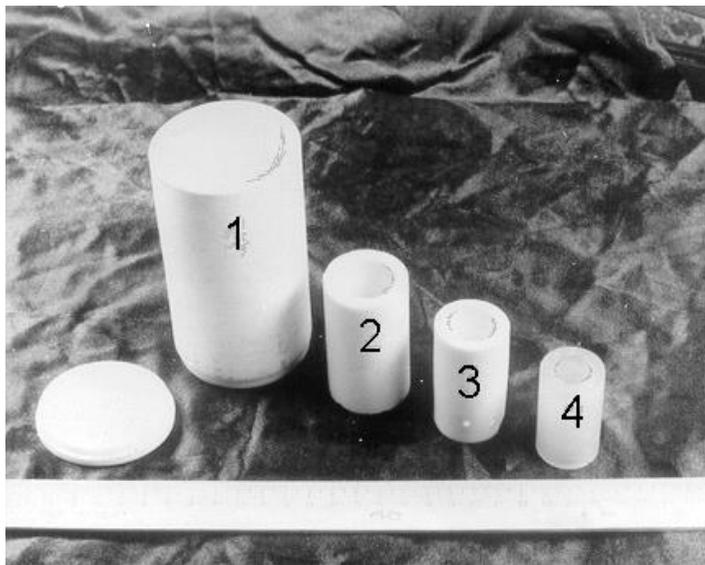


Рис. 3.9. Формирование трубчатых заготовок из гелевого кварцевого стекла: 1 – литейная форма (фторопласт Ф4); 2 – гель после сушки (60 °С); 3 – гель после стабилизации (600 °С); 4 – кварцевое стекло (1200-1300 °С)

Чистота поверхности и геометрическая точность изготовления трубок (конусность, эллиптичность) зависят от точности изготовления литейной формы, ее деформируемости при вращении, чистоты обработки внутренней поверхности, осевых биений формы при вращении патрона. Качество же внутренней поверхности трубки зависит от скорости вращения патрона (при скорости менее 500 об/мин на внутренней поверхности образуются волны и наплывы, при скорости более 1200 об/мин происходит расслоение золя и разрушение геля при сушке) и в рекомендуемом диапазоне скоростей (700-1000 об/мин) является весьма высоким.

Шероховатость внутренней поверхности образцов трубчатых заготовок измеряли методом восстановления профиля поверхности твердых тел по сигналу вторичных электронов в растровом электронном микроскопе [106]. В качестве РЭМ был использован микроскоп ISM-50А, а испытуемыми образцами были трубки, полученные при скорости враще-

ния литевой формы с золам 750-1000 об/мин, наружным диаметром 12 мм, внутренним – 8 мм, длиной 50 мм. Трубки разрезали по образующей вдоль оси на полоски шириной 3-5 мм, длиной 10 мм. Шероховатость измеряли на внутренней поверхности без предварительной механической обработки.

В качестве сравнительного образца была использована пластина гелевого кварцевого стекла, механически шлифованная и полированная до оптической чистоты поверхности по стандартной методике обработки подложек фотошаблонов для микроэлектроники (ПО «Коралл», г. Гомель).

В результате измерений была получена машинная информация, представленная на рис. 3.10 и табл. 3.3.

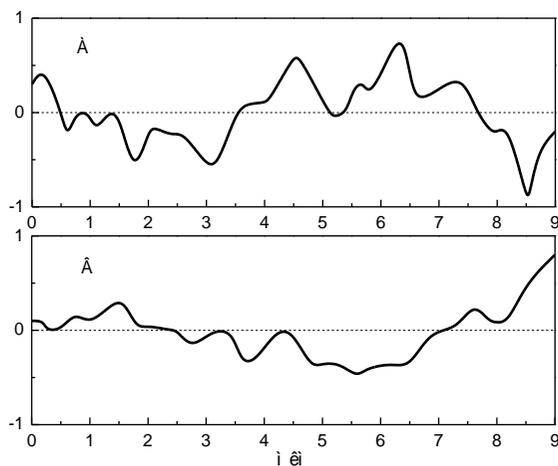


Рис. 3.10. Профиль  $Y/Y_{\max}$ : А – гелевая пластина; В – гелевая трубка

Таблица 3.3

#### Параметры текстуры поверхности

Параметры	Обозначение	Гелевая пластина	Гелевая трубка
Среднеарифметическое отклонение	$R_a$	0,13	0,06
Среднеквадратичное отклонение	$R_q$	0,16	0,08

Окончание табл. 3.3

Параметры	Обозначение	Гельная пластина	Гельная трубка
Высота максимального пика	$R_p$	0,28	0,14
Глубина максимального пика	$R_v$	0,33	0,04
Максимальная высота профиля	$R_t$	0,61	0,18
Распределение асимметрии по профилю	$R_{sk}$	0,13	- 0,63
Распределение эксцессов по профилю	$R_{ku}$	2,44	3,86
Величина локального пика	$S$	1,8	2,7
Величина неровности	$S_m$	2,4	- 1,2
Среднеквадратичный угол наклона	$\Delta_q$	0,103	0,031
Среднее значение угла наклона профиля	$\Delta_a$	0,451	0,139
Среднее значение длины волны профиля	$\lambda_q$	9,683	15,746
Среднеквадратичная длина волны	$\lambda_a$	1,834	2,807

На основании сравнительного анализа, числовой и графической информации, установлено, что параметры шероховатости внутренней поверхности гелевых кварцевых трубок, полученных центробежным формованием превосходят параметры механически шлифованных и полированных пластин, в частности, параметры  $R_a$  и  $R_q$  в два раза меньше, максимальная высота неровностей  $R_t$  меньше в 4 раза, а их глубина – приблизительно в 8 раз (рис. 3.10 и табл. 3.3). Сформированные гелевые кварцевые трубки были использованы для получения заготовок (преформ) для вытяжки одномодового оптического волокна (рис. 3.11).

Восемь трубок диаметром 22 мм и длиной 120 мм были сварены вместе на газовой горелке и обработаны в потоке кислорода ( $VO_2 = 200$  мл/мин) при температуре 1000 °С в течение 4 ч на установке MCVD для удаления фтора из внутренних поверхностей. Затем, для удаления дефектного слоя внутреннюю поверхность протравливали в потоке  $SF_6$  ( $V_{SF_6} = 180$  мл/мин). Далее, после нескольких проходов кислородно-водородной горелки, трубки были схлопнуты на штабик диаметром 16 мм. Скорость прохода горелки – 80 мм/мин,  $T = 1530$  °С. Профили показателя преломления в штабиковых заготовках имеют треугольный характер с разницей показателя преломления 0,003-0,005. Типичный профиль  $\Delta n$  приведен на рис. 3.12. Полученные таким спо-

собою преформы могут быть использованы для вытяжки оптических световодов.

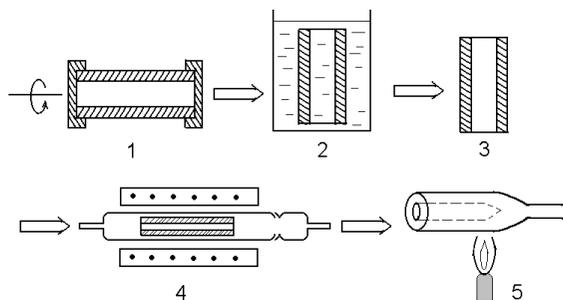


Рис. 3.11. Процесс формирования заготовки для вытягивания одномодового оптического волокна методом «диффузии наружу»: 1 – гелеобразование при вращении; 2 – промывка в воде; 3 – сушка; 4 – спекание; 5 – схлопывание на  $O_2/H_2$ -горелке

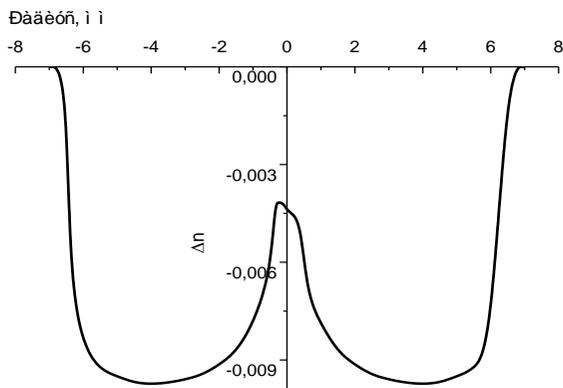


Рис. 3.12. Профиль заготовки из гелевого кварцевого стекла для вытяжки оптического волокна, сформированный методом «диффузии наружу»

### 3.3. СВОЙСТВА КВАРЦЕВЫХ ГЕЛЬ-СТЕКЛ, ФОРМИРУЕМЫХ ИЗ АЛКОКСИДОВ КРЕМНИЯ И АЭРОСИЛОВ

#### 3.3.1. Оптические характеристики

Гельные кварцевые стекла предназначаются, в основном, для оптических применений, поэтому наиболее существенным является изучение их оптических и спектрально-люминесцентных характеристик, таких, как пропускание в УФ- и ИК-диапазоне, показатель преломления, двулучепреломление, а также показатели качества – пузырность, включения, бессвильность и мелкозернистая неоднородность, люминесценция при различных температурах. Для технического кварцевого стекла, содержащего в своем составе значительное количество ионов гидроксила, микропоры и газовые включения, определяли только оптическое пропускание в диапазоне 200-500 нм и 2,5-5,0 мкм, показатели преломления и двулучепреломление.

Оптические параметры измеряли в соответствии с ГОСТ 15130-86. Образцы для измерений представляли собой диски толщиной 4 мм, диаметром 20 мм или параллелепипеды 20×10×10 мм, оптически полированные; клиновидность противоположных граней испытуемых образцов не превышала 5'. Спектры пропускания снимали без учета поправки на отражение.

#### • Пропускание в УФ-области спектра в диапазоне 200-500 нм

Спектры пропускания стекол, усредненные по сериям измерений образцов каждого состава приведены на рис. 3.13. Для сравнения здесь же приведены спектры пропускания образцов серийных стекол марок КУ-2 и КВ, полученные экспериментально. Из анализа спектров пропускания видно, что гельные стекла, сформированные с использованием аэросилов А-175 и А-300, имеют оптическое пропускание при 200 нм на уровне 20-50 %, что соответствует, в среднем, значениям для плавленого кварцевого стекла КВ, получаемого из природной крупки горного хрусталя. Гельное кварцевое стекло, синтезированное по «длинному» варианту, с использованием аэросила Т30 и газофазного дегидроксилирования, по уровню пропускания значительно превосходит серийные кварцевые стек-

ла. Это связано, в первую очередь, с повышенной чистотой и степенью «обезвоживания» дегидроксилированного кварцевого стекла [90].

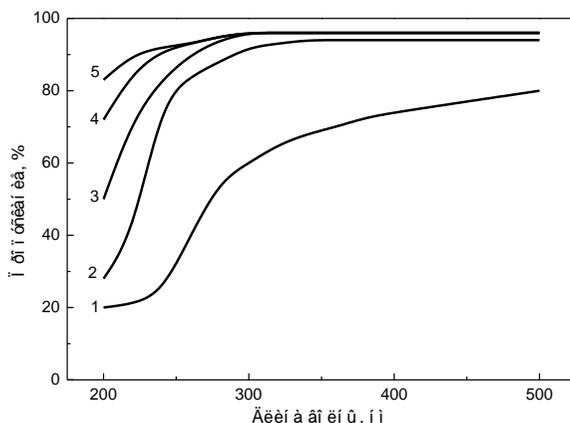


Рис. 3.13. Спектры пропускания гелевых кварцевых стекол в сравнении с серийными: 1 – техническое стекло (аэросил А-175); 2 – плавленное кварцевое стекло марки КВ (Гусь-Хрустальный); 3 – оптическое гелевое стекло (аэросил А-300, частичное обезвоживание); 4 – кварцевое стекло марки КУ-2, наплавленное из искусственных кристаллов кварца (Гусь-Хрустальный); 5 – оптическое гелевое стекло (аэросил Т30, газовое дегидроксилирование)

#### • Пропускание в ИК-области спектра

Как уже указывалось ранее, одним из параметров кварцевого стекла является его оптическое пропускание в диапазоне 2,5-5,0 мкм, характеризующее концентрацию гидроксильных групп, структурно связанных с кремнекислородным каркасом (см. раздел 2.6). Спектры пропускания, приведенные на рис. 3.14 свидетельствуют о влиянии способа получения на степень дегидроксилирования синтезируемого стекла. Для образцов стекла 1-й серии характерна широкая полоса поглощения в диапазоне 2,7-2,9 мкм, соответствующая  $[\text{OH}^-] \sim 2500 \text{ ppm}$ , для образцов серии 2 – 70 ppm, для образцов серии 3 – 1-3 ppm.

#### • Показатель преломления

Исследование образцов с введением в состав стекла небольших добавок фтора (до 0,5 % мас.) показало, что показатель преломления монотонно уменьшается с увеличением концентрации легирующей примеси F (табл. 3.4), а спекание на воздухе или в атмосфере гелия на показатель

преломления не влияет. Для корреляции экспериментальных данных с расчетными использовали кривую зависимости  $n_D = f [F^-]$  [27].

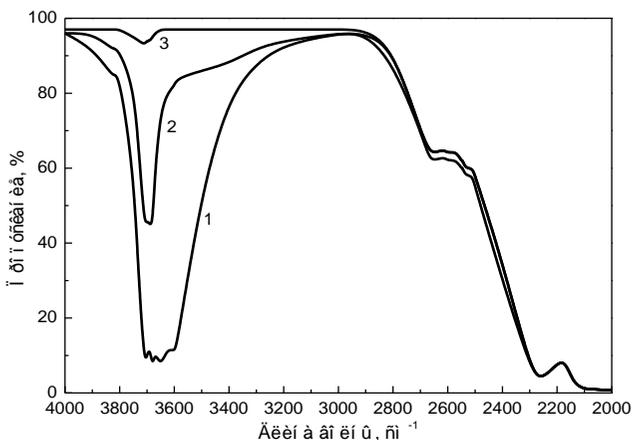


Рис. 3.14. Спектр пропускания в ИК-области чистого гелевого кварцевого стекла для серий образцов: 1 – серия 1 ( $[OH^-] \approx 2500$  ppm); 2 – серия 2 ( $[OH^-] \approx 70$  ppm); 3 – серия 3 ( $[OH^-] \approx 1-3$  ppm)

Таблица 3.4

**Показатель преломления образцов  
в зависимости от концентрации примеси  $F^-$**

Концентрация $F^-$ , мас. %	Показатель преломления	Погрешность измерения	Примечание
0,0	1,4581	$\pm 0,003$	Спекание на воздухе или в гелии
0,1	1,4570	– " –	Спекание в гелии после обработки в атмосфере $C_2Cl_3F_3 / O_2$
0,2	1,4560	– " –	
0,5	1,4520	– " –	

• **Двулучепреломление**

Величины двулучепреломления, усредненные по сериям 1, 3 и 3\* приведены в табл. 3.5. Анализ показывает, что синтезированное гелевое стекло находится на уровне 1-2 классов по двулучепреломлению и не уступает серийным стеклам.

Таблица 3.5

**Величины двулучепреломления  
для серий гелевого кварцевого стекла**

№ серии	Концентрация OH, мас. %	Концентрация F, мас. %	Двулучепреломление, нм/см	Примечание
1	0,25	0,0	55 ± 10 (класс 2)	T <sub>стекл.</sub> = 1145 °С
3	10 <sup>-4</sup>	0,45	45 ± 10 (класс 2)	T <sub>стекл.</sub> = 1280 °С
3*	10 <sup>-4</sup>	0,45	33 ± 10 (класс 1-2)	Переплав в газовой горелке (2200 °С)

**• Бессвильность, пузырность и включения**

Измеренные параметры образцов серий 3 и 3\* сведены в табл. 3.6 и классифицированы по категориям качества (в соответствии с ГОСТ 15130-86).

По параметрам качества гелевое кварцевое стекло, предварительно дегидроксилированное в газовой атмосфере и спеченное в гелии, а также прошедшее переплав в газовой горелке, соответствует серийным оптическим стеклам марок КУ-I и КУ-II (ГОСТ 15130-86).

Таблица 3.6

**Параметры качества гелевого кварцевого стекла**

№ п/п	Наименование показателя качества	Категория стекла	
		3	3*
1	Пузырность	1	01
2	Включения	3	1
3	Бессвильность	1	1
4	Мелкозернистая неоднородность	3	01

Примечание. \* – после переплава в газовой горелке при 2200 °С.

### 3.3.2. Влияние атмосферы дегидроксилирования, спекания и отжига кварцевых гель-стекол на концентрацию гидроксил-ионов и содержание внутренних дефектов

Для подробного анализа влияния технологических параметров на оптические свойства гелевых кварцевых стекол были проведены исследования спектров поглощения образцов стекол, спеченных на воздухе, а также в вакууме, кислороде и гелии [107]. Было изучено также влияние отжига в атмосфере воздуха или водорода при температуре  $T = 1100^\circ\text{C}$  в течение 10 и 2 ч (под давлением 1,5 атм.), соответственно. Параллельно были изучены стекла, дегидроксилированные в атмосфере фреон-кислород при  $1000^\circ\text{C}$  и термообработанные при  $1300^\circ\text{C}$  в гелии.

Спектры светоослабления снимали при в УФ-области ( $200\text{ нм} \leq \lambda \leq 350\text{ нм}$ ) и в диапазоне  $2000\text{ нм} \leq \lambda \leq 4800\text{ нм}$ . С целью устранения влияния изменения структуры поверхности отожженных образцов на величину светоослабления, они перед измерениями заново полировались. Все измерения проводились при  $T = 298\text{ К}$ .

На рис. 3.15 изображены спектры поглощения исследованных сте-

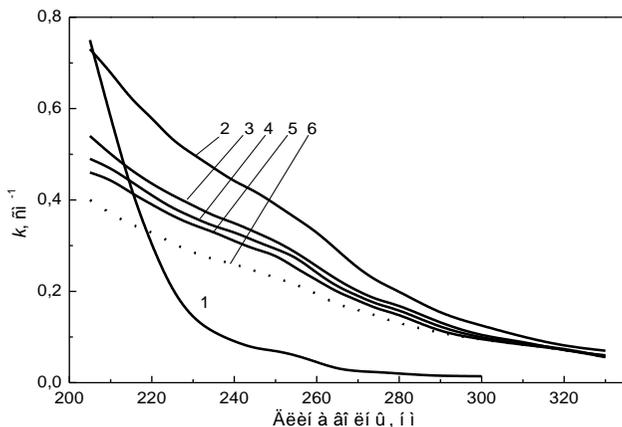


Рис. 3.15. Спектры УФ-светоослабления кварцевых гель-стекол. Атмосфера спекания: вакуум (1), воздух (2), кислород (3) и гелий (4-6) с предварительной термообработкой во фреон/кислородной атмосфере (5, 6). Атмосфера отжига: водород (6)

кол в УФ-области. Видно, что в спектре стекла, спеченного в вакууме, наблюдаются: интенсивная полоса с максимумом в области  $\leq 200$  нм и слабовыраженная полоса при 240 нм (кривая 1). Светоослабление стекол, спеченных на воздухе (кривая 2), а также в атмосфере кислорода (кривая 3) и гелия (кривая 4), включая и предварительно термообработанные во фреоне (кривая 5), имеет подобный характер, однако значительно слабее, особенно в области короче 240 нм. Отжиг этих стекол на воздухе слабо отражается на приведенных спектрах. В спектрах же стекол, подвергнутых отжигу в атмосфере  $H_2$ , наблюдается заметное (до 15 %) снижение показателя светоослабления при  $\lambda \leq 250$  нм (кривая 6).

На рис. 3.16 изображены спектры поглощения исследованных стекол в ИК-области ( $2000 \text{ нм} \leq \lambda \leq 4800 \text{ нм}$ ). Как видно, они представлены относительно узкими спектральными полосами при 2210, 2720, 3760 и 4430 нм. Причем две последние полосы приходятся на область монотонного увеличения поглощения. Стекла, спеченные на воздухе (кривая 1), а также в атмосферах  $O_2$  и He, характеризуются приблизительно

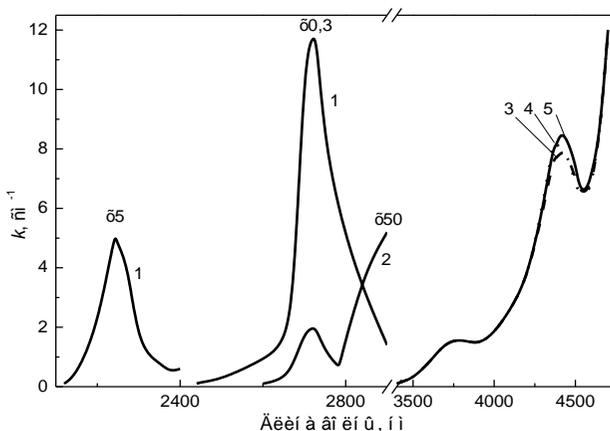


Рис. 3.16. Спектры ИК-поглощения кварцевых гель-стекол. Атмосфера спекания: воздух (1), гелий с предварительной термообработкой во фреоне (2-5). Атмосфера отжига: воздух (2) и водород (5)

одинаковыми ( $\sim 40 \text{ см}^{-1}$ ) значениями пикового показателя поглощения полос при 2210 и 2720 нм. Для стекол, спеченных в вакууме, интенсивность этих полос уменьшается до двух раз, а для спеченных в атмосфере He с предварительной термообработкой во фреоне – на три порядка

(кривая 2). Отношение пиковых интенсивностей этих полос при 2210 и 2720 нм для различных стекол дает величину  $\sim 45-65$ , однако какой-либо корреляции величины этого отношения с условиями приготовления не обнаружено. Значения  $k$  при  $\lambda \geq 2800$  нм для всех стекол слабо зависят от атмосферы спекания и практически совпадают со значениями в спектре стекла, спеченного в атмосфере  $\text{He}$  с предварительной термообработкой во фреоне (кривая 3). Отжиг исследованных стекол на воздухе приводит к уменьшению от 1 до 15 % интенсивности полос при 2210 и 2720 нм и увеличению приблизительно на 5 % полосы при 4430 нм с одновременным небольшим сдвигом ее в коротковолновую сторону (кривая 4). Отжиг в атмосфере  $\text{H}_2$  сопровождается аналогичным или более сильным светоослаблением коротковолновых полос для «мокрых» стекол и усилением этих полос в 4-6 раз для «сухого» стекла. При этом для последнего также наблюдается усиление наиболее длинноволновой полосы (кривая 5). Влияние отжига на интенсивность и контур полосы при 3760 нм в пределах, превышающих ошибку эксперимента, не обнаружено.

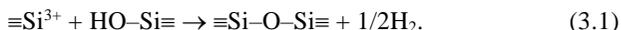
Из литературы известно [108], что собственное УФ-поглощение кварцевых стекол в области длиннее 200 нм определяется, главным образом, дефектными центрами типа  $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ . Согласно [109], существует две разновидности этих центров: «обычные» с расстоянием между центрами атомов кремния  $2,6\text{\AA}$  и «рыхлые» с расстоянием до  $5,7\text{\AA}$ . Первые характеризуются полосой поглощения при 248 нм, а полоса поглощения вторых с увеличением этого расстояния смещается в область вакуумного УФ. Близкие значения показателя светоослабления в области 248 нм для всех исследованных стекол и значительное увеличение этого параметра при уменьшении  $\lambda$  для спеченных в вакууме стекол (рис. 3.16) позволяет считать, что «обычные» центры реализуются преимущественно в объеме частиц аэросила и, возможно, гидратированных частиц [12], а «рыхлые» – на границах их раздела. Действительно, спекание на воздухе, а тем более в атмосфере  $\text{O}_2$ , будет в значительной степени залечивать такие дефекты. Спекание в атмосфере  $\text{He}$  не может оказывать на последние прямого воздействия. Однако из-за высокого коэффициента диффузии этого газа в кварцевом стекле и наложения колебаний его атомов на колебания структурных элементов матрицы в процессе спекания возможен разрыв дефектных связей в центрах  $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$  и  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ . Судя по низкому светоослаблению спеченных таким образом стекол, вероятность восстановления структуры кремнекислородной сетки при встрече полученных элементарных дефектов на стадии зарастания пор выше, чем вероятность образования агрегатных дефектов. Что касается уменьшения УФ светоослабления в

результате отжига в атмосфере  $H_2$ , то его можно объяснить встраиванием атомов водорода в дефектные связи кислородно-дефицитных центров по реакции [110]:



При этом из-за высокого коэффициента диффузии водорода в кварцевом стекле такое встраивание затрагивает не только кислородно-дефицитные центры на границах раздела субмикронных частиц, но и расположенные внутри последних.

Наличие в спектре ИК-поглощения исследованных стекол (рис. 3.16) полос при 2720 и 2210 нм обусловлено, соответственно, основными валентными колебаниями ионов гидроксила и составными колебаниями последних с колебаниями атомов сетки [108]. Слабоструктурное монотонное увеличение поглощения, начинающееся сразу за полосой при 2720 нм, вызвано большим числом перекрывающихся полос, связанных с генерированием убывающего числа фононов. Выделяющиеся на фоне этого поглощения полосы при 3760 и 4430 нм приписываются, соответственно, возбуждению трех фононов кремнекислородной сетки и двух фононов в подсистеме атомов кислорода [108]. Уменьшение интенсивности полос при 2720 и 2210 нм для стекол, спеченных в вакууме, либо в атмосфере  $He$  с предварительной термообработкой во фреоне ксерогелей, можно объяснить снижением давления насыщенного пара и изовалентным замещением  $OH^-$ -групп ионами  $F^-$ , соответственно. Более слабое уменьшение этих полос в результате отжига на воздухе обусловлено самоокислением стекол по реакции [105]



### 3.3.3. Люминесценция нелегированного кварцевого гель-стекла

Изучение спектров люминесценции чистого кварцевого стекла позволяет интерпретировать поведение примесей и структурных дефектов. Корреляция же спектрально-люминесцентных характеристик изучаемых стекол со спектрами поглощения и технологическими условиями синтеза дает возможность прогнозировать не только оптические параметры изделий из гелевого кварцевого стекла, но и определить способ и режимы их обработки после синтеза (отжиг, проплавление в пламени горелки и т. д.).

На рис. 3.17 изображены скорректированные и нормированные спектры люминесценции гель-стекол серии 1 ( $T_{стекл.} = 1200\text{ }^\circ C$ , А-175) до отжи-

га, сразу после него и шесть месяцев спустя при  $\lambda_{\text{возб.}} = 232 \text{ нм}$ ,  $T = 298 \text{ К}$ . Видно, что до отжига люминесценция представлена интенсивной структурной полосой при 305 нм и значительно более слабой полосой при 460 нм (кривая 1). После отжига интенсивность коротковолновой полосы заметно ослабляется, полоса при 460 нм практически исчезает и появляется широкая диффузная полоса при 650 нм (кривая 2). В спектре, снятом после шестимесячной выдержки этого стекла на воздухе при комнатной температуре (кривая 3), интенсивность коротковолновой и длинноволновой полос значительно понизилась, а интенсивность полосы при 450 нм резко возросла. Контур этой полосы также сильно изменился по сравнению с полосой на кривой 1 и появилась слабая, но четкая полоса при 390 нм.

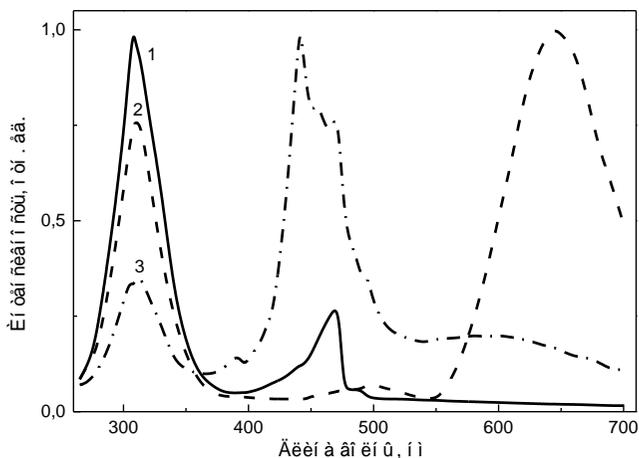


Рис. 3.17. Корректированные и нормированные спектры люминесценции гелевого стекла (серия 1) до отжига (1), сразу после отжига (2) и через шесть месяцев (3),  $\lambda_{\text{возб.}} = 232 \text{ нм}$ ,  $T = 298 \text{ К}$

На рис. 3.18 изображены корректированные и нормированные спектры люминесценции серийного стекла КУ-2 (кривая 1) и гелевого стекла, частично обезвоженного и спеченного при  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  (серия 2). Видно, что спектр люминесценции этого стекла значительно отличается от спектра стекол серии 1 и является более многокомпонентным, чем для серийных плавленых стекол. Это позволяет говорить о большем многообразии структурных дефектов в составе стекол, формируемых из коллоидно-кремнеземных систем.

Известно [108], что из собственных дефектов кварцевого стекла основными являются следующие:

- E'-центры, представляющие собой трехкоординированные атомы кремния ( $\equiv\text{Si}$ );
- перекисные радикалы ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}^*$ );
- дырочные центры немостикового кислорода ( $\equiv\text{Si}-\text{O}^*$ );
- нейтральные кислородные вакансии ( $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ );
- двухкоординированный кремний ( $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ );
- перекисные соединения ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ).

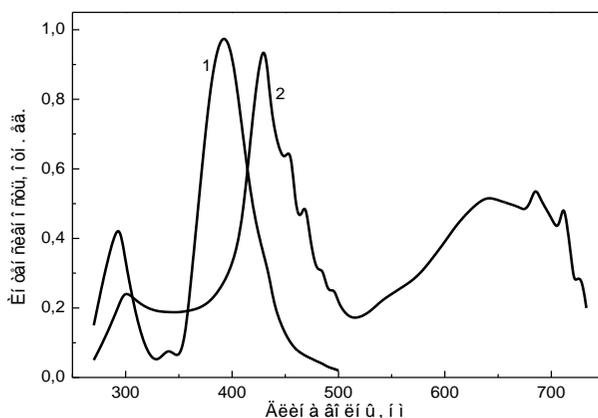


Рис. 3.18. Корректированные и нормированные спектры люминесценции стекла КУ-2 (1) и гель-стекла (серия 2) при  $\lambda_{\text{возб.}} = 250$  нм (1) и 225 нм (2)

Наиболее распространенными посторонними дефектами являются примеси гидроксидов и галогенов, а также растворенные в кремнекислородной матрице молекулы газов —  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ , He.

Из рассмотрения спектров люминесценции с достаточной долей уверенности можно говорить о присутствии в гелем кварцевом стекле кислородно-дефицитных центров типа  $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$  и  $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ , которые характеризуются люминесценцией при 280 и 450 нм, и небольшого количества подобных центров, модифицированных атомами галогена, люминесценция которых лежит в области 390 нм [111]. Значительное ослабление полос при 280 и 450 нм для отоженных на воздухе стекол (рис. 3.18, кривая 2) позволяет также предположить реакцию самоокисления таких стекол в результате разрыва внутригидроксильных связей, что коррелирует с умень-

шением полосы при 2720 нм на кривых поглощения в ИК-области спектра (см. реакцию (3.1)).

Полоса люминесценции в области 650 нм отоженных стекол с учетом ее последующего ослабления вероятнее всего связана с появлением в матрице молекул озона, которые при возбуждении светом с  $\lambda = 320$  нм легко фотодиссоциирует с последующей люминесценцией атомарного кислорода [112]. В гель-стеклах, характеризующихся изначальной люминесценцией в области 650 нм, последняя, по-видимому, обусловлена дефектами  $\equiv\text{Si}-\text{O}^{\bullet}$  [108].

### 3.3.4. Физико-химические, теплофизические, физико-механические, химические и электрофизические свойства кварцевых гель-стекол

Свойства полученных кварцевых стекол исследованы по стандартным методикам, принятым в практике изучения кварцевого стекла [113]. Для сравнения параметров синтезированных стекол были изготовлены две серии образцов – спеченные на воздухе при 1200 °С и дегидроксилированные в атмосфере  $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3/\text{O}_2$  при 1000 °С и остеклованные при 1280 °С с последующей термообработкой при 1300 °С (8 ч). Химические свойства обоих типов стекол приблизительно одинаковы, поэтому данные химстойкости приводятся для стекол серии 1.

Полученные усредненные значения параметров гелевых кварцевых стекол по сериям приведены в табл. 3.7.

Таблица 3.7

**Физико-химические, теплофизические и физико-механические свойства гелевых кварцевых стекол**

Параметр	Единица измерения	Средние значения для образцов серии 1	Средние значения для образцов серии 2
Плотность стекла, $\rho$	г/см <sup>3</sup>	2,18	2,21
Коэффициент линейного термического расширения, КЛТР	град <sup>-1</sup> , $\times 10^{-7}$	5,7	5,0
Модуль Юнга, E	Н/м <sup>2</sup> , $\times 10^{10}$	6,97	7,3
Модуль сдвига, G	Н/м <sup>2</sup> , $\times 10^{10}$	3,06	3,15
Теплопроводность, $\lambda_T$	Вт/м · °С	0,69	0,70

Окончание табл. 3.7

Параметр	Единица измерения	Средние значения для образцов серии 1	Средние значения для образцов серии 2
Температуропроводность, $\alpha$	$\text{м}^2/\text{с}, \times 10^{-7}$	2,45	2,48
Теплоемкость, С	$\text{Дж}/\text{кг} \cdot ^\circ\text{C}$	132,5	129,8
Предел прочности на изгиб, $\sigma_{\text{изг}}$	МПа	35,5	41,2
Микротвердость	МПа	7800	8780
Температура размягчения	$^\circ\text{C}$	$1200 \pm 5$	$1350 \pm 5$
Стойкость к термоудару, $\Delta\text{T}/\text{раз}$	$^\circ\text{C}/\text{раз}$	$800 \rightarrow 20/9,5$	$800 \rightarrow 20/9,5$

### • Электрофизические свойства

Для исследования электрофизических характеристик образцы были изготовлены в виде дисков диаметром 40 мм и толщиной 2 мм, подвергнуты шлифовке и плоскопараллельному полированию с отклонением от параллельности не более  $3'$ . Исследуемые образцы помещали в однородное электрическое поле, создаваемое в межэлектродном пространстве измерительной ячейки [114]. Влияние «паразитных» явлений на результаты измерений исключали путем корреляции емкостей и активной составляющей импеданса. Измерения проводились на фиксированных частотах  $10^2$ ,  $10^3$ ,  $10^4$  и  $10^6$  Гц и усреднялись по сериям. Результаты измерений электрофизических параметров приведены в табл. 3.8.

Таблица 3.8

### Усредненные электрофизические характеристики образцов чистого кварцевого стекла

$f$ , Гц	Параметры стекол серии 1 (спекание на воздухе)			Параметры стекол серии 2 (спекание в $\text{N}_2$ после обработки в $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_2/\text{O}_2$ )		
	$\rho$ , Ом·м	$\epsilon$	$\text{tg}\delta$	$\rho$ , Ом·м	$\epsilon$	$\text{tg}\delta$
$10^2$	$2,5 \cdot 10^{12}$	3,040	$2,300 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{14}$	3,60	$1,00 \cdot 10^{-3}$
$10^3$	$1,9 \cdot 10^{11}$	3,030	$3,013 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{13}$	3,61	$1,81 \cdot 10^{-3}$
$10^4$	$3,5 \cdot 10^{10}$	3,039	$1,660 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{12}$	3,62	$0,82 \cdot 10^{-3}$
$10^6$	$0,8 \cdot 10^9$	3,044	$1,950 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{11}$	3,64	$0,94 \cdot 10^{-4}$

Из анализа экспериментальных данных установлено, что образцы стекол, спеченных в гелии, после процессов дегидроксилирования обладают более высокими электрофизическими параметрами, чем стекла, спеченные на воздухе, что связано с уменьшением содержания гидроксил-ионов и уменьшенной концентрацией собственных дефектов в структуре стекла. По сравнению с плавленным кварцевым стеклом гелевые стекла имеют меньшее электросопротивление и большие потери на низких частотах.

#### • Химическая стойкость

Испытания на химическую стойкость образцов кварцевых стекол, полученных по золь-гель технологии, были проведены порошковым методом путем обработки порошка фракции 0,4-0,6 мм в водных растворах кислот, щелочей и солей. Порошок гелевого кварцевого стекла был получен путем размола экспериментальных образцов в агатовой ступке и рассеян на сите до фракции 0,4-0,6 мм. Навески порошка по 10 г каждая помещали в сосуд из термостойкого стекла типа ВИКОР и подвергали кипячению в течение 3-х ч. После обработки порошки тщательно многократно промывали в деионизованной воде до нейтральной реакции промывочной воды и высушивали в термощкафу до установления постоянной массы. После этого взвешивали и по потере массы оценивали химическую стойкость образцов. Порошки, определяемые на химстойкость в растворах, содержащих ионы  $F^-$  ( $HF$  и  $NH_4F$ ) помещали во фторопластовые сосуды и выдерживали при комнатной температуре в течение 3-х ч. Затем также тщательно промывали, сушили и взвешивали. Результаты испытаний приведены в табл. 3.9.

Таблица 3.9

Химическая стойкость кварцевого стекла

Химический реагент	Концентрация водного р-ра, мас. %	Температура реагента, °С	Потери массы, %, после 3 ч воздействия, не более
Кислота азотная, $HNO_3$	65	Температура кипения р-ра	1,0
Кислота соляная, $HCl$	37	– " –	0,5
Кислота серная, $H_2SO_4$	95	– " –	0,6
Едкий натр, $NaOH$	20	– " –	60,0

Окончание табл. 3.9

Химический реагент	Концентрация водного р-ра, мас. %	Температура реагента, °С	Потери массы, %, после 3 ч воздействия, не более
Кислота плавиковая, HF	20	20	50,0
Бифторид аммония, NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub>	20	20	40,0

Химическая стойкость гелевых кварцевых стекол находится на уровне стойкости серийных кварцевых стекол и соответствует 1-ому гидролитическому классу.

Из анализа данных по химическому составу образцов можно сделать заключение, что чистота синтезированного технического кварцевого стекла находится на уровне стандартных кварцевых стекол типа КВ, наплавляемых из природного кварца [115], а относительно большое содержание примеси хлора вызвано, по-видимому, применением в качестве катализатора соляной кислоты и неполным его удалением в процессе промывки гелей в воде и ходе термических обработок. Металлические примеси в составе кварцевого стекла, несомненно, оказывают влияние на его оптические, люминесцентные и электрофизические свойства, однако для технических применений эти факторы не являются существенными.

### **3.4. ВЛИЯНИЕ $\gamma$ -ОБЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА ГЕЛЬ-СТЕКОЛ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ РАДИАЦИОННО-ОПТИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ (РОУ)**

РОУ гелевых кварцевых стекол была изучена на образцах, спеченных на воздухе, в гелии без обезвоживания и гелии после операции дегидроксилирования в атмосфере фреон/кислород [116]. Образцы представляли собой блоки размером 15×15×40 мм и пластинки толщиной 2 мм, вырезанные из средних частей блоков, перпендикулярно длинной оси. В качестве наполнителей были использованы аэросилы Т30 и А-175, а режимы обработки приведены в табл. 3.10.

Таблица 3.10

**Режимы обработки гельных кварцевых стекол  
для исследования РОУ**

Лаб. № образца	Газовая обработка		Температура стеклования, °С	Температура отжига, °С	Примечание
	C <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> /O <sub>2</sub> , ч	He, ч			
11045(1)	1,25	5,0	1280	1350	Отжиг на воздухе, стекло без видимых дефектов
11046(2)	–	1,25	1200	–	Имеются микропоры
10045(3)	1,75	5,0	1300	–	Имеются газовые включения
06045(4)	2,75	5,0	1300	–	Имеются участки с микропорами
02093(5)	–	–	1200	–	Спекание на воздухе, аэросил А-175

Спектры поглощения образцов были сняты до и после облучения с помощью спектрофотометра «SOLAR PV-125 IA» в диапазоне 300-1000 нм.

Спектры люминесценции регистрировались с помощью спектрофлюориметра FLUOPOLOG-SPEX при возбуждении ксеноновой лампой. ЭПР-спектры снимались на спектрометре «Вариан». Мощность СВЧ – 7 мВт, амплитуда мод – 0,2 Гс. Диапазон развертки магнитного поля выбирался таким образом, чтобы проводить регистрацию E'-центров отдельно от других примесных дефектов.

Облучение проводилось  $\gamma$ -квантами Co-60 ( $E_{KB} = 1,25$  МэВ) на установке МРХ-гамма-25 мА дозой  $2,44 \cdot 10^5$  Гр в течение 24 ч. Мощность экспозиционной дозы  $\gamma$ -излучения составляла 238 р/с. Облучение вызвало окрашивание всех образцов, кроме 11045(1) в фиолетово-серый цвет и привело к изменению в спектрах поглощения (увеличение  $k_{погл}$ ) (рис. 3.19). Наибольшие изменения произошли в образце № 02093(5), синтезированном с использованием аэросила, чистота которого составляла 99,9 %, а спекание его осуществляли в муфельной печи без осушающего газа. Наличие примесей переходных металлов и большая дефектность структуры вызвали интенсивное окрашивание, вплоть до почернения образцов (5).

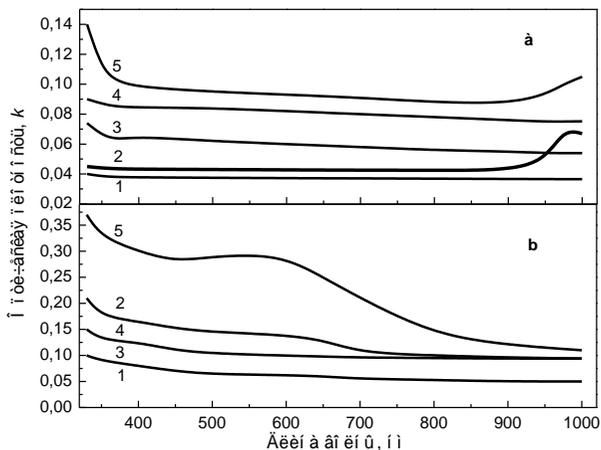


Рис. 3.19. Спектры поглощения образцов (1-5): а – до  $\gamma$ -облучения; б – после  $\gamma$ -облучения

Спектр поглощения образца (4) существенно не изменился после облучения и совпадает с кривой поглощения образца (3), поглощение которого возросло. Это объясняется, скорее всего, наличием в образце (4) большей концентрации гидроксидов. Образец (2), остеклованный в воздушной атмосфере и в коротковолновой области, до облучения имел кривую поглощения близко расположенную к кривой образца (1), а после облучения резко увеличил поглощение и приблизился к наиболее дефектному образцу (5).

Наименьшие изменения в спектре поглощения после облучения продемонстрировал образец гелевого стекла (1), прошедший стадии дегидроксилирования в атмосфере фреон/кислород (1,25 ч), стеклование в гелии и последующую операцию отжига на воздухе при температуре 1350 °С (1,5-2 ч), после которой следовало остывание с печью в течение 16 ч. Эта операция, по-видимому, способствует упорядочению структуры, более полному прохождению реакций поликонденсации и формированию плотного кремнекислородного каркаса с меньшим числом дефектов.

Для определения собственных и наведенных ионизирующим излучением дефектов гелевого кварцевого стекла были проведены исследования спектров люминесценции экспериментальных образцов при возбуждении в полосу фундаментального поглощения (265 нм) и в область поглощения, вызываемого возможными неконтролируемыми примесями (360 нм). В качестве образцов были использованы пластинки, вырезан-

ные из блока гелевого стекла № 11045 (1) (см. табл. 3.10). До облучения люминесценция практически отсутствует в диапазоне 350-700 нм, однако после облучения  $\gamma$ -квантами дозой  $2,44 \cdot 10^5$  Гр появляется полоса люминесценции с максимумом при  $\sim 660$  нм (рис. 3.20).

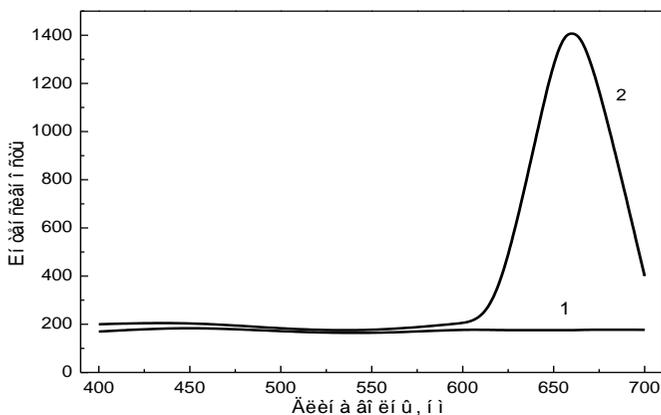


Рис. 3.20. Спектры возбуждения люминесценции образцов гелевого кварцевого стекла (образец 11045 (1)): 1 – до облучения; 2 – после  $\gamma$ -облучения дозой  $2,44 \cdot 10^5$  Гр.  $E_{1\text{возб.}} = 265$  нм,  $E_{2\text{возб.}} = 360$  нм

Анализ спектров люминесценции показывает, что полоса в области 660 нм вызвана, по всей видимости, генерацией дефектов, связанных с формированием немостиковых атомов кислорода (НАК) в структуре гелевого стекла после облучения [117]:  $\text{Si-O-Si} \rightarrow \text{Si-O}^*\text{Si}$ .

С целью установления влияния термообработки на радиационную стойкость образцов кварцевого стекла, полученного по золь-гель процессу с дегидроксилизацией в среде фреон/кислород, проводилась радиационно-термическая обработка (РТО) по следующей схеме:

1. Тестовое облучение  $\gamma$ -квантами с дозой  $D_1 = 2,44 \cdot 10^5$  Гр.
2. Регистрация методом ЭПР радиационных дефектов.
3. Радиационно-термическая обработка с дозой  $\gamma$ -квантов  $D_2 = 9,76 \cdot 10^5$  Гр, отжиг в вакууме  $P = 6 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. при  $T = 1100$  °С в течение 7 ч.
4. Второе тестовое облучение  $\gamma$ -квантами с дозой  $D_3 = 2,44 \cdot 10^5$  Гр.
5. Регистрация радиационных дефектов методом ЭПР.

Радиационно-термической обработке подвергались образцы, вырезанные из двух стержней, оба были получены по идентичной схеме, включающей использование аэросила Т30, дегидроксилирование в атмосфере фреон/кислород при 1000 °С в течение 1,5 ч, стеклование в атмосфере гелия при 1280 °С, отжиг на воздухе при 1350 °С в течение 1,5 ч, остывание с печью. Отличие состояло в том, что образец № 2 после отжига был проплавлен в пламени водородно-кислородной горелки в течение 0,5 ч.

В спектрах ЭПР обоих образцов после первого тестового облучения превалируют линии ЭПР с  $g = 2,0013$  и ширина  $\Delta H \approx 0,1$  Гс, идентифицируемые как производные E'-центров в структуре стекла [118]. После РТО вид спектров ЭПР образцов практически не изменился, однако концентрация E'-центров значительно уменьшилась (табл. 3.11).

Таблица 3.11

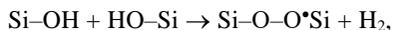
#### Концентрация E'-центров в исследуемых образцах

№ образца	I тестовое облучение, отн. ед.	II тестовое облучение, отн. ед.	Относительное изменение	Примечание
1	6,47	2,61	2,5	
2	4,7	2,95	1,6	Образец обработан в пламени H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> горелки

Из анализа таблицы следует, что РТО в значительной степени повышают РОУ кварцевого гелевого стекла. При этом необходимо отметить, что для образца № 2, обработанного в H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> пламени первоначальная концентрация E'-центров была в ~1,5 раза меньше, чем в первом образце, т. е. огневая обработка уменьшает количество структурных дефектов, однако после термообработки его в вакууме концентрация E'-центров уменьшилась в 1,6 раза. В то же время РТО стекла, не прошедшего огневую обработку, уменьшает вводимую концентрацию E'-центров намного больше – в 2,5 раза. Это свидетельствует, скорее всего, в пользу гипотезы о разрыве напряженных связей ≡Si–O–Si≡ в структуре с последующим их высокотемпературным восстановлением при топологической реконструкции стекла.

Таким образом, можно заключить, что наибольшей радиационно-оптической устойчивостью обладают гелевые кварцевые стекла, прошедшие стадии дегидроксилирования, спекания в атмосфере He и высокотемпературного отжига на воздухе. Основными структурными дефектами в таких стеклах являются E'-центры [119], основой которых явля-

ются трехкоординированные атомы кремния ( $\equiv\text{Si}^{\bullet}$ ) и немостиковые атомы кислорода ( $\equiv\text{Si}-\text{O}^{\bullet}$ ), вызывающие полосу фотолюминесценции при 1,9 эВ [108]. Кроме того, в гельных кварцевых стеклах с большим содержанием гидроксил-ионов возможна реакция с образованием пероксирадикала  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}^{\bullet}$ :



для которого, по данным работы [120], в кварцевых стеклах характерно значение  $g = 2,0014$ .

## **Глава 4**

# **СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕГИРОВАННЫХ КВАРЦЕВЫХ ГЕЛЬ-СТЕКЛ**

Цель данной главы – описание разработанных способов синтеза кварцевых стекол, легированных ионами металлов, в том числе ионами РЗЭ на основе модифицированных золь-гель процессов. Рассмотрены 2 варианта введения легирующей примеси: 1-й – при формировании золя; 2-й – путем пропитки (импрегнирования) чистых ксерогелей, прокаленных до состояния стабилизированной поверхности пор – 600-900 °С.

*1-й вариант* золь-гель синтеза легированного кварцевого стекла приводит к получению гидроксिलированных (содержание до 2500 ppm [ОН]) стекол и такие материалы имеют определенные ограничения по применению (при нагревании выше 1200 °С они вспениваются).

*2-й вариант* позволяет синтезировать легированные кварцевые стекла с уменьшенным или сведенным до минимума содержанием ионов гидроксила путем предварительного «обезвоживания» ксерогелей методом жидко- или газофазного дегидроксилирования (например, ионами F<sup>-</sup>). Такие материалы могут подвергаться высокотемпературным обработкам в пламени горелки, вытяжке в форме оптического волокна и т. д.

## 4.1. МОДИФИЦИРОВАНИЕ БАЗОВОГО АЛКОКСИДНОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССА ПРИ СИНТЕЗЕ ЛЕГИРОВАННЫХ КВАРЦЕВЫХ СТЕКЛОМАТЕРИАЛОВ

Кроме операций введения и диспергирования аэросилов, модифицированные варианты синтеза легированных гелевых стекломатериалов включают в себя ряд новых этапов, связанных с введением ионов-активаторов в состав стекла. В 1-ом варианте ионы легирующих примесей вводят в жидкую фазу – сформированный полидисперсный золь – в виде твердой растворимой соли или ее водных растворов. В данной технологической схеме обработка в воде (созревание, промывка) не производится вследствие возможного удаления примесей из поровой структуры в воду. Эта операция либо исключается совсем (заменяется на операцию созревания в интермицеллярной жидкости), либо проводится в водном растворе той же соли, концентрация которого равна концентрации соли в «рассоле» внутри геля [121].

Схема модифицированного базового алкоксидного золь-гель процесса при синтезе гидроксिलированных легированных стекломатериалов приведена на рис. 4.1.

Введение солей легирующих элементов в модифицированные золи в небольших концентрациях практически не влияет на электрокинетический потенциал частиц диоксида кремния, однако добавление в золь дестабилизирующего агента (р-ра  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) приводит к образованию осадков гидроокисей металлов и их адсорбции на геле кремниевой кислоты. Может также происходить совместная коагуляция положительно заряженного коллоидного гидроксида металла и отрицательно заряженного кремнезема. В процессе созревания и обезвоживания гелей удаляются гидроксильные группы и образуются металлосиликатные комплексы, причем химический состав таких комплексов, их пространственное строение зависит как от природы легирующей добавки и ее концентрации, так и от технологических условий синтеза гелевого стекла. Экспериментально было установлено, что длительная обработка свежесформированных легированных гелей в дистиллированной воде приводит к «вымыванию» ионов добавок из тела геля, поэтому было предложено осуществ-

лять выдержку гелей в водных растворах легирующих солей, что привело к повышению однородности распределения примесей по объему заготовки стекла. В зарубежной литературе метод введения легирующей добавки в растворы перед смешиванием или в золи получил название метода предварительного легирования (*pre-doping method*), а осуществление активирования стекла путем пропитки пористых прокаленных ксерогелей – метода последующего легирования (*post-doping method*) [122]. В методе последующего легирования первый шаг импрегнирования связан с процессом физической адсорбции. Так как операция легирования осуществляется в растворах, где находится отрицательно заряженная гидратированная поверхность геля, заряженные контрионы и молекулы воды, эта система является весьма сложной. Перед пропиткой ксерогель подвергается дегидроксилированию поровой поверхности, например, путем замены групп  $\text{OH}^-$  на  $\text{F}^-$  ионы. Поверхность пор в таком случае становится гидрофобной и легирование осуществляется растворами солей в безводных органических растворителях.

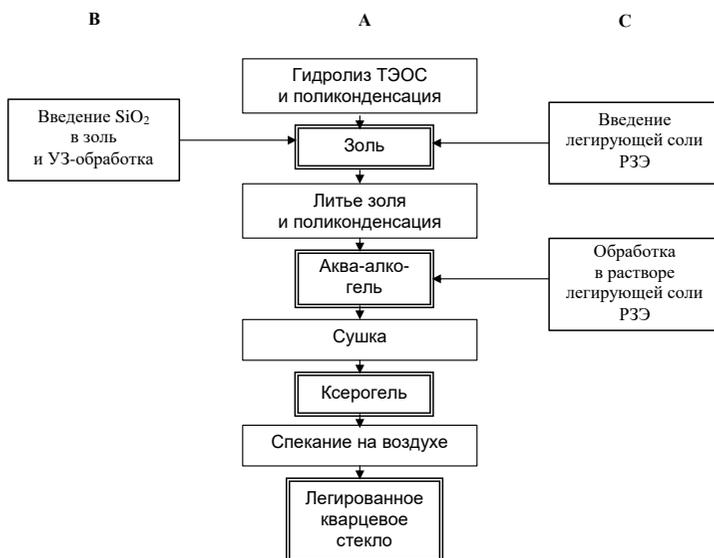


Рис. 4.1. Модифицирование базового алкоксидного золь-гель процесса при синтезе гидроксированных легированных стекломатериалов при введении примесей в золь: А – базовый алкоксидный золь-гель процесс; В – основная операция модифицирования золя; С – дополнительные операции, модифицирующие золь-гель процесс

Общая схема модифицирования классического алкоксидного золь-гель процесса при синтезе гидроксилорированных и обезвоженных легированных стекломатериалов путем импрегнирования [121] приведена на рис. 4.2.

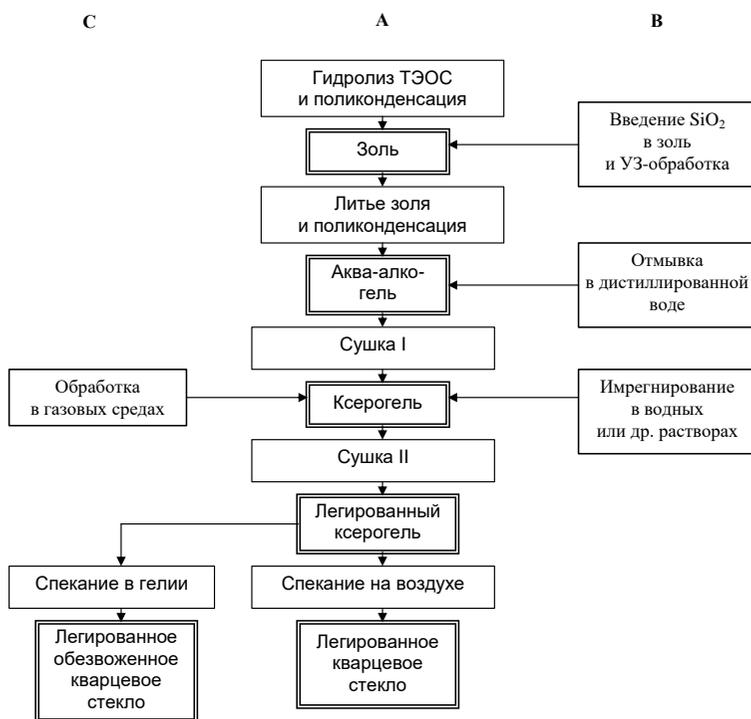


Рис. 4.2. Модифицирование базового алкоксидного золь-гель процесса при синтезе гидроксилорированных и обезвоженных легированных стекломатериалов (при введении примесей в поры чистого ксерогеля): А – схема классического алкоксидного золь-гель процесса; В – модификация с введением жидкофазных процессов; С – модификация с введением газофазных процессов

Очищенный и осушенный (60 °С) ксерогель в случае синтеза «водных» стекол подвергают стабилизации (прокалке до 600-900 °С) в воздушной атмосфере), а затем пропитывают в водных растворах легирующих солей, после чего следует вторичная сушка и стеклование в воздушной атмосфере в муфельной печи. Таким образом были получены, к примеру, заготовки оптических цветных фильтров из гелевого кварцевого

стекла, легированного ионами  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^+$  [123], а также отрезающих оптических фильтров (стекло, легированное ионами  $\text{Ce}^{4+}$  – УФ-фильтры) [124]. Для каждого конкретного состава стекла с учетом требуемых параметров, а также его назначения разработаны схемы синтеза формованных заготовок.

## 4.2. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КВАРЦЕВЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И МЕДИ

Схема синтеза заготовок легированного кварцевого гель-стекла, содержащего значительное количество ионов гидроксила («необезвоженное» стекло) включает в себя следующие основные этапы: гидролиз ТЭОС в трехкомпонентной системе  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$ , приготовленной в молярном соотношении компонентов 1:16:0,01, получение полидисперсного золя путем добавления аэросилов А-175 или А-300, введение соли легирующей добавки, ее тщательное диспергирование, центробежная сепарация, нейтрализация коллоида до  $\text{pH} = 5,5-6,5$  раствором (0,2N) аммиака, литье золя в контейнеры, гелеобразование, сушка геля, спекание в муфельной печи с выдержкой при температуре 1200 °С в течение 1,5-2 ч.

Созревание гелей осуществляли в интермицеллярной жидкости в литьевых формах, герметично закрытых крышками. Для получения гелей, легированных ионами Cr, Co, Fe созревание проводили в водных растворах солей, концентрации которых соответствовали концентрациям ионов в «рассоле», находящемся внутри пор свежесформованного геля [121]. Цель – повышение однородности распределения примесей по объему заготовки геля.

В табл. 4.1 приведены исходные компоненты для синтеза легированных кварцевых стекол и некоторые свойства получаемых материалов.

Таблица 4.1

**Исходные компоненты и некоторые свойства  
легированных переходными металлами и медью  
гельных кварцевых стекол**

Легировующий элемент	Легировующий компонент	Содержание оксида легировующего элемента в стекле, мас. %	Наблюдаемый цвет стекла
Cr	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0,2 – 1,2	От желтого до зеленого
Co	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,2 – 1,4	Синий
Fe	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,1 – 0,8	Янтарно-коричневый
Cu	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,1 – 1,6	Коричневый
Cu	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,1 – 1,0	Рубиновый*

Примечание. \* – обработка в атмосфере водорода

#### 4.2.1. Cr-содержащее стекло

Хром в стеклах может образовывать оксокомплексы с Cr(I), Cr(II), Cr(III), Cr(IV) и Cr(VI) [125]. Первые два придают стеклу фиолетовое окрашивание, Cr(III) и Cr(IV) – зеленое, шестивалентный хром – от желтого до оранжевого. Наиболее полно изучены и легко реализуются в стеклах центры Cr(III). В оксидных стеклах они обычно представляют собой полиэдры  $[\text{CrO}_6]$ , хотя не исключается внедрение хрома в четверной и восьмерной координации. В видимой части спектра указанные центры характеризуются двумя бесструктурными широкими полосами поглощения с максимумами на 470 и 660 нм (рис. 4.3). Поглощение в области 660 нм придает кварцевому стеклу изумрудно-зеленый цвет.

Кривая поглощения плавленого кварцевого стекла с хромом во многом подобна спектру поглощения Cr-содержащего гель-стекла [126], однако полосы поглощения в гель-стекле являются более диффузными и, скорее всего, характеризуют наличие ионов хрома в нескольких степенях окисления. Кроме того, нельзя исключить и влияние большого содержания гидроксил-ионов в данном стекле (до 2500 ppm), также оказывающем влияние на координацию ионов Cr. Спектры люминесценции образцов активированного Cr гелевого кварцевого стекла, снятые в температурном интервале 11–300 К при возбуждении азотным лазером характеризуются широкой бесструктурной полосой излучения с максимумом при 670 нм. Наблюдаемая интенсивная флуоресценция значительно уменьшается с ростом температуры, как показано на рис. 4.4; также резко падает и время затухания люминесценции в зависимости от температуры (рис. 4.5).

Кривые затухания люминесценции имеют неэкспоненциальный характер, что может быть связано с энергетическими переходами между различными оптическими центрами Сг в кремнекислородной матрице [127].

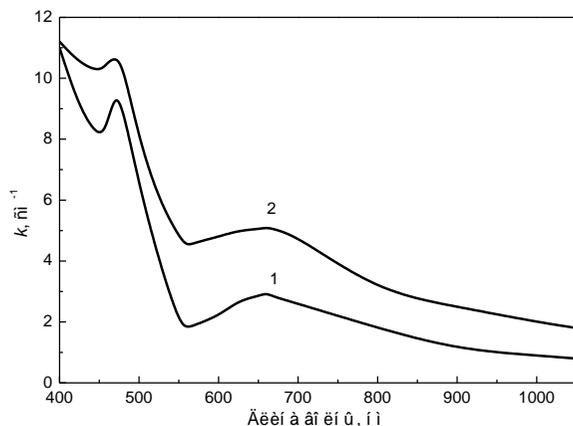


Рис. 4.3. Спектры поглощения гелевого кварцевого стекла, легированного Сг: концентрация активатора – 0,2 мас. % (1); 0,5 мас. % (2)

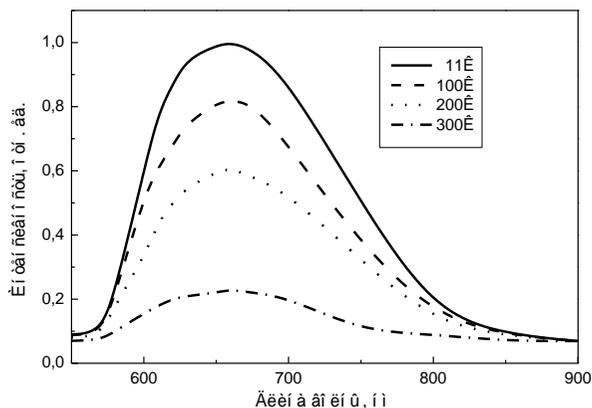


Рис. 4.4. Спектр фотолюминесценции гелевого кварцевого стекла, активированного Сг в температурном интервале 11-300К ( $\lambda_{\text{возб}} = 410$  нм)

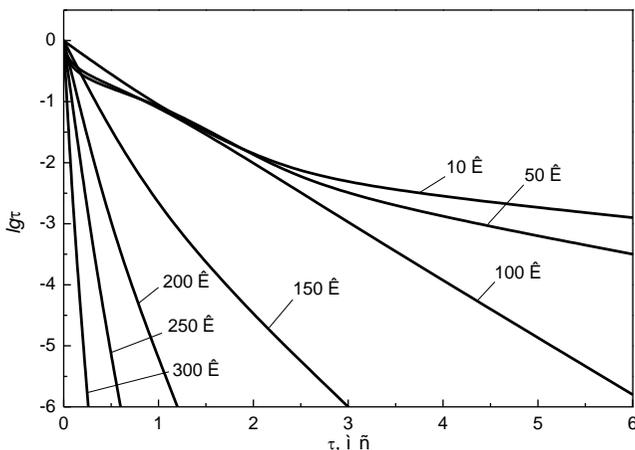


Рис. 4.5. Влияние температуры на время затухания люминесценции легированного хромом гелевого кварцевого стекла

#### 4.2.2. Со- и Fe-содержащие стекла

Кобальт может входить в стекла в виде двух- и трехзарядных ионов, обладающих конфигурацией «оптических» электронов  $d^7$  и  $d^6$ , соответственно, что определяет достаточно сильную чувствительность положения и структуры абсорбционных полос к координации комплексов, симметрии и силе поля лигандов. В зависимости от строения матрицы стекла ионы двухзарядного кобальта могут образовывать как октаэдрические, так и тетраэдрические комплексы [126].

На рис. 4.6 представлен спектр поглощения Со-содержащего гелевого стекла, полученного с добавлением хлорида кобальта в полидисперсный золь. Концентрация  $\text{CoCl}_2$  в золе составляла 0,5 мас. %. Экспериментальные образцы были остеклованы при 1200 °C в течение 2 ч, в воздушной атмосфере, а затем подвергнуты отжигу в восстановительной атмосфере –  $\text{H}_2$  при различных температурах (2 ч) [128].

Стекло, спеченное на воздухе, характеризуется малоинтенсивной широкой полосой при 1400 нм, более интенсивными полосами с максимумами на 680, 590 и 510 нм и очень интенсивной широкой полосой в области ниже 450 нм (кривая 1), что соответствует данным, приводимым в литературе [129] для расплавленного Со-содержащего стекла. Кроме этого, в спектре присутствуют узкие полосы на 1380, 2220 и 2720 нм, характерные для ионов гидроксила в кремнекислородной матрице гелевого

стекла. Отжиг этого стекла в водороде при  $T_{от.} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  приводит к уменьшению интенсивности поглощения в УФ-области, а также сдвигу в коротковолновую область и практически исчезновению полосы 680 нм (кривая 2). В то же самое время наблюдается значительная интенсификация полосы 590 нм, усиление полосы 510 нм и ее некоторый сдвиг в длинноволновую область. Заметно также увеличение полосы поглощения 2720 нм. Повышение  $T_{от.}$  до  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  приводит к усилению светопоглощения во всем спектральном диапазоне и интенсивность полосы на 680 нм значительно превалирует над интенсивностями полос 590 и 520 нм. По-видимому, это связано, в первую очередь, с восстанавливающим действием водорода на ионы  $\text{Co(II)}$ .

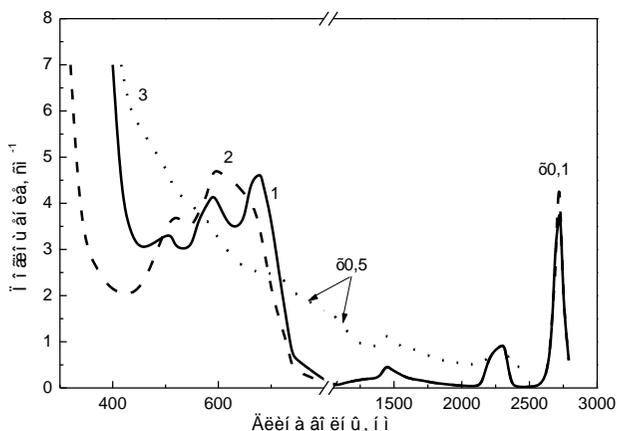
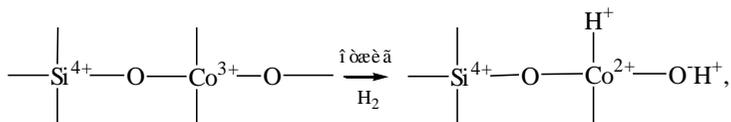


Рис. 4.6. Спектры светоослабления спеченного на воздухе  $\text{Co}$ -содержащего стекла до (1) и после (2, 3) отжига в водороде.  $T_{от.}$  ( $^{\circ}\text{C}$ ): 600 (2), 900 (3)

Трехзарядный ион кобальта, встроенный в сетку стекла при высокотемпературной обработке в водороде может восстанавливаться до  $\text{Co}^{2+}$  в соответствии со следующей схемой:



приводя к росту полосы поглощения при 2720 нм (валентное колебание ОН-группы), что и наблюдается на спектрах поглощения [128].

Кварцевое гелевое стекло, активированное ионами кобальта, получаемое путем импрегнирования стабилизированных ксерогелей раствором хлорида кобальта с последующим спеканием на воздухе, также имеет синий цвет и аналогичный рис. 4.6 спектр поглощения. Ксерогели, пропитанные хлоридом кобальта и высушенные на воздухе при температуре 60-80 °С, имеют розовый цвет, что указывает на формирование гидратированного комплекса  $\text{Co(II)} - [\text{Co}(\text{OH})_6]^{2+}$  [130]. После дегидратации в вакууме  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  мм рт. ст. и температуре 80-100 °С цвет образцов меняется и становится голубым, что соответствует, в основном, наличию тетраэдрически-координированных комплексов в порах дегидратированного ксерогеля  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ . Возможно, что некоторые из ионов кобальта находятся в октаэдрической координации, при которой часть молекул воды заменяется ионами хлора с образованием прямых связей  $\text{Co}-\text{Cl}$ . Эффект изменения цвета удобно использовать, например, для индикации степени адсорбции воды в порах формованного кремнегеля.

При дальнейшей термообработке пропитанного хлоридом кобальта ксерогеля на воздухе предполагается, что все анионы удаляются из образца, а кислородные атомы становятся единственными лигандами в системе. В работе [122] авторы полагают, что в гелевых стеклах имеется бóльшая доля октаэдрически-координированного  $\text{Co(II)}$ , чем в плавленных стеклах, полученных Шульцем [126], положение полос поглощения также имеет некоторое отличие. Более высокая концентрация октаэдрического  $\text{Co(II)}$  в гель-стеклах, чем в плавленном стекле, вызвана, вероятно, их менее плотной пространственной структурой и наличием силанольных групп, заключенных в пустотах сетки стекла. Ясно, что их ионизированная природа и более открытая трехмерная структура будет создавать лучшие условия для октаэдрической координации, чем в плавленном стекле. Схема структурных переходов  $\text{Co(II)}$  при легировании гелевого кварцевого стекла методом импрегнирования ксерогелей дана на рис. 4.7.

При введении ионов  $\text{Co}^{2+}$  из ацетоновых растворов в частично обезвоженные матрицы ксерогелей и термообработке полученных структур до температуры спекания (1200 °С) формируется светорассеивающий композиционный материал. Спектры пропускания образцов в УФ- и видимом диапазоне продемонстрировали эффект сильного поглощения в коротковолновой области и уменьшение общего пропускания в видимой области за счет эффектов рассеяния. Образцы частично дегидроксилированных композитов имеют фиолетово-розовый цвет и основной пик поглощения при 510 нм [131]. ИК-спектроскопия выяви-

ла значительное уменьшение интенсивности пика поглощения на длине волны 2700 нм (основное колебание группы  $\text{OH}^-$ ), а расчет концентрации гидроксильных групп дал значение 100-200 ppm для стеклокомпозиита. Сделано предположение, что центры рассеяния представляют собой кластеры фтористых и оксифтористых соединений кобальта, имеющих розовый цвет. Оценочный размер агломератов в матрице геля-стекла составляет 100-500 нм.

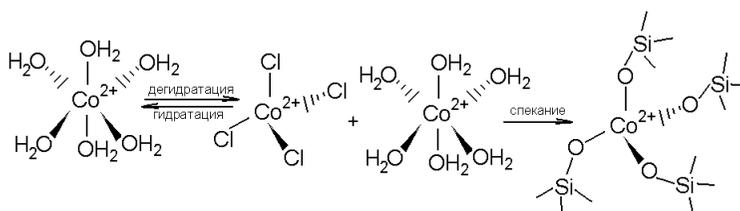


Рис. 4.7. Схема структурных переходов  $\text{Co(II)}$  при легировании кварцевого стекла методом импрегнирования ксерогелей [122]

#### • Fe-содержащее стекло

Кварцевое стекло, легированное ионами железа, получаемое по модифицированному золь-гель процессу, имеет цвет от оранжевого до янтарно-коричневого, обусловленный, скорее всего, преимущественным содержанием ионов  $\text{Fe(III)}$ . Независимо от применяемой легирующей соли:  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , спектр поглощения образцов стекла, спеченного в воздушной атмосфере, демонстрирует поглощение в широкой полосе, начиная от  $\sim 500$  нм (рис. 4.8).

Известно, что сильное поглощение в УФ и коротковолновой видимой области спектра вызывается присутствием железа в виде оксокомплексов 4-х координированных ионов  $\text{Fe(III)}$  [126]. Состояние железа  $\text{Fe(II)}$ , характерное для силикатных стекол, получаемых в сильно восстановительных условиях, для гелевых кварцевых стекол, спеченных на воздухе, не обнаружено. Таким образом, можно констатировать, что в данном случае, гидроксильная матрица  $\text{SiO}_2$  обладает окислительными свойствами.

Fe-содержащие композиционные материалы были получены путем импрегнирования фторированных ксерогелей растворами солей железа в ацетоне. Дальнейшая термообработка их на воздухе при  $1200^\circ\text{C}$  приводит к формированию в силикатной матрице равномерно распределенных оксифторидов железа в форме низкоразмерных аморфных кла-

стеров. ИК-спектроскопия Fe-содержащих композитов в области основных колебаний ОН-групп показала их уменьшенное содержание (100-150 ppm) относительно легированного железом кварцевого гель-стекла. Из рассмотрения спектров поглощения железосодержащих композитов можно сделать заключение, что такие материалы, обладая большим диффузным рассеянием, демонстрируют более резкий край полосы поглощения и ее сдвиг в длинноволновую область спектра (рис. 4.8). Отмечена также пониженная способность фторированных Fe-содержащих кластеров к миграции в микропорах формованного ксерогеля, что приводит к их более однородному распределению по объему стеклокомпозита [132].

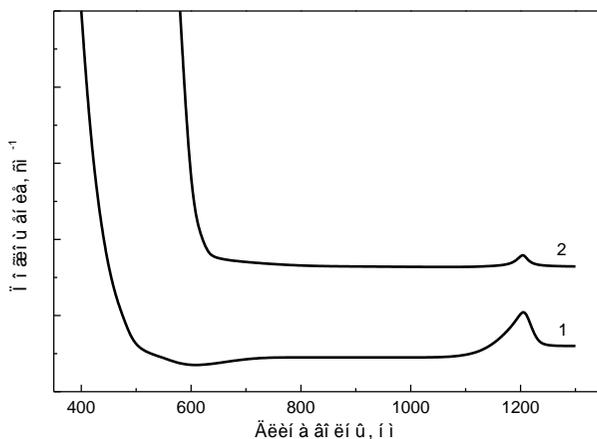


Рис. 4.8. Спектры поглощения Fe-содержащих кварцевых гель-стекол и стеклокомпозитов: 1 – концентрация  $\text{Fe}^{3+}$  в стекле  $\sim 0,25$  мас. %; 2 – стеклокомпозит, содержащий кластеры  $\text{FeOF}_x$

#### 4.2.3. Си-содержащие стекла и нанокompозиты

Легированное ионами меди кварцевое гелевое стекло, полученное с введением в золь 0,5 мас. %  $\text{CuCl}_2$  имеет желто-коричневую окраску и обладает люминесценцией в видимой области спектра.

На рис. 4.9 изображен спектр поглощения такого стекла, характеризующийся интенсивным фиолетовым поглощением с относительно высоким длинноволновым краем при  $\lambda < 500$  нм, слабой диффузной полосой при  $\lambda \sim 770$  нм и наличием полос, вызванных колебаниями ОН-групп.

Слабоинтенсивная полоса в красной и ближней инфракрасной областях спектра связана с ионами  $\text{Cu(II)}$ , а интенсивное поглощение в коротковолновой области спектра обусловлено  $\text{Cu(I)}$  и, возможно, полосой переноса заряда между кислородом и  $\text{Cu(0)}$  [128].

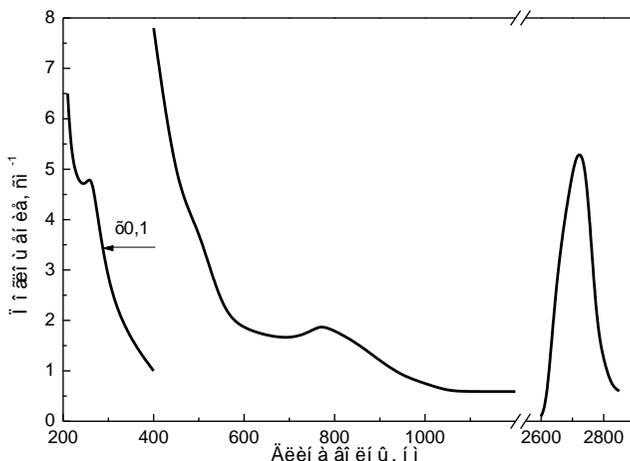


Рис. 4.9. Спектр поглощения  $\text{Cu}$ -содержащего кварцевого гель-стекла. Концентрация  $\text{CuCl}_2$  в золе 0,5 мас. %

Люминесценция этого стекла (рис. 4.10) представляет собой широкую диффузную полосу при  $\lambda \sim 560$  нм, наиболее эффективно возбуждаемую при  $\lambda \sim 290$  и  $< 260$  нм. Смещение барицентра люминесцентной полосы в зависимости от  $\lambda_{\text{возб}}$  (см. кривые 1-3 на рис. 4.10) свидетельствует о существенной неоднородности образуемых одновалентной медью оптических центров. Время затухания люминесценции составляет 21 мкс при  $\lambda_{\text{возб}} = 300$  нм,  $\lambda_{\text{рег}} = 550$  нм и 27 мкс при  $\lambda_{\text{рег}} = 620$  нм.

Легирование кварцевого гелевого стекла водным раствором нитрата меди  $\text{Cu(NO}_3)_2$  осуществляли путем импрегнирования прокаленных на воздухе гелей (900-1000 °С) в течение 8 ч на воздухе. Далее гели подвергали сушке при температуре 60 °С в сушильном шкафу, нагревали их до температуры 1200 °С со скоростью 100 °С/ч и выдерживали при температуре стеклования в течение часа. После этого часть образцов обрабатывали в потоке  $\text{H}_2$  при 600 °С в течение часа [133].

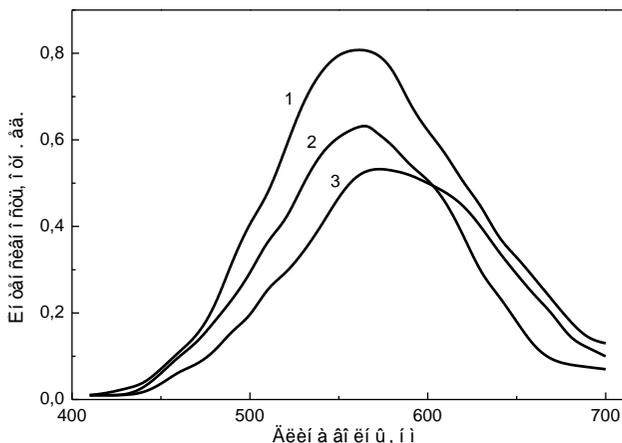
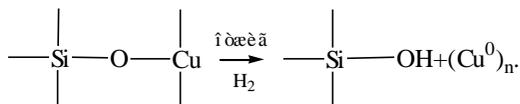


Рис. 4.10. Спектры люминесценции Cu-содержащего кварцевого гель-стекла.  
 $\lambda_{\text{возб}}$ , нм: 300 (1), 330 (2), 280 (3)

После обработки в водороде образцы приобрели интенсивный рубиновый цвет. Спектры поглощения образцов кварцевого стекла в коротковолновой и видимой области спектра приведены на рис. 4.11.

Кривая поглощения для образца, обработанного на воздухе с учетом отличающейся концентрации активатора, в принципе, повторяет спектр светоослабления для Cu-содержащих стекол, полученных введением  $\text{CuCl}_2$  в золь (см. рис. 4.9), а обработка в водороде изменяет как характер, так и форму кривой, демонстрируя резкий край поглощения в длинноволновой области. Скорее всего, при обработке в восстановительной атмосфере в структуре стекла формируются коллоидные частицы  $\text{Cu}^0$  в соответствии с реакцией [128]:



В работе [134] также описано получение и оптические свойства золь-гель стекол, активированных ионами меди. Было показано, что в окислительной атмосфере формируются прозрачные образцы зелено-голубого цвета, причем медь в таких образцах присутствует в форме ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . При температурах выше  $850^\circ\text{C}$  отмечена кристаллизация образцов (выпадение  $\alpha$ -кристобалита).

В восстановительных условиях имеет место сегрегация частиц меди в крупные агломераты, появляется опалесценция. Прозрачные рубиновые стекла, цвет которых обусловлен наличием коллоидных частиц  $\text{Cu}^0$  формируются только в особых условиях – при длительном нагреве при температуре  $600\text{ }^\circ\text{C}$  в потоке осушенного водорода, однако они являются пористыми и не пригодны для практических применений.

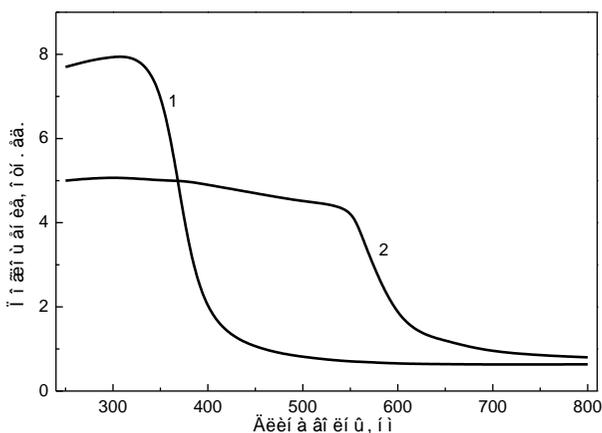


Рис. 4.11. Спектры поглощения легированного медью гелевого кварцевого стекла, полученного путем спекания ксерогелей на воздухе: 1 – при  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ; 2 – обработанного в  $\text{H}_2$  при  $600\text{ }^\circ\text{C}$

### 4.3. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ КВАРЦЕВЫХ ГЕЛЬ-СТЕКЛ

#### 4.3.1. Се-содержащее кварцевое стекло

Большой научный и практический интерес вызывают кварцевые стекла, активированные ионами церия [135, 136]. Они могут применяться в качестве термостойких УФ и цветных светофильтров, а также в составе приборов для измерения электрического, магнитного полей и сцинтилля-

торов для регистрации радиоактивных частиц и излучения [124, 137]. Известны кварцевые стекла, легированные ионами  $\text{Ce}^{3+}$ , получаемые высокотемпературным плавлением кварца в восстановительной среде (марка КЛБ). Золь-гель процесс позволяет формировать стеклотехнологии, активированные ионами церия  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$  в необходимых соотношениях и концентрациях, причем, как показано в работах [138, 139], в отличие от других оксидов РЗЭ, ионы церия могут входить в матрицу гель-стекла вплоть до концентраций  $\sim 5$  мас. % без явлений фазового разделения.

Соотношение концентрации ионов  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  и, следовательно, оптические и люминесцентные свойства гелевых стекол зависят как от концентрации легирующей примеси, так и от типа газовой среды, в которой происходит стеклование легированного ксерогеля: окислительной (воздух), слабо восстановительной (вакуум) и восстановительной (водород).

Другой вариант введения легирующей примеси в состав стекла – пропитка стабилизированного чистого ксерогеля раствором соли церия – имеет значительные ограничения по верхнему пределу концентрации добавки (максимум без фазового разделения – 0,5 %), а также по степени однородности распределения ионов церия в массе заготовки. Это связано с тем, что, скорее всего, в первом варианте (введение соли церия в золь  $\text{SiO}_2$ ) ионы легирующей примеси встраиваются в аморфный кремнекислородный каркас по механизму изовалентного замещения, формируя связи  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Ce}\equiv$ , а во втором случае, в результате термохимических реакций на поверхности пор при серии термообработок более предпочтительно образование связей  $\equiv\text{Ce}-\text{O}-\text{Ce}\equiv$ , приводящих к формированию кристаллических кластеров [92]. Это подтверждается исследованиями удельной поверхности пористых структур, формируемых при различной концентрации ионов церия, вводимой в золи. Увеличение концентрации оксида церия в ксерогеле от 0 до 0,75 мас. % приводит к увеличению  $S_{\text{уд}}$  более чем на 100  $\text{м}^2/\text{г}$  (табл. 4.2).

Таблица 4.2

**Величина удельной поверхности пор ксерогелей  
с различной концентрацией оксида церия**

Концентрация легирующего оксида, мас. %	Удельная поверхность, $S_{\text{уд}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	Примечание
0	203	Ксерогели прокалены на воздухе при температуре 600 °С
0,25	228,9	
0,5	248,4	
0,75	313,2	

При исследовании изменения кажущейся плотности ксерогелей в зависимости от температуры и концентрации легирующей примеси оксида церия (рис. 4.12) установлено, что в интервале температур 20-500 °С плотность изменяется незначительно, а резкое увеличение начинается после 800 °С в результате уплотнения кремнекислородного каркаса, причем при увеличении концентрации  $\text{Ce}_x\text{O}_y$  в составе ксерогеля начало уплотнения сдвигается в сторону более высоких температур, а конечная плотность легированного стекла, соответственно, в сторону ее увеличения.

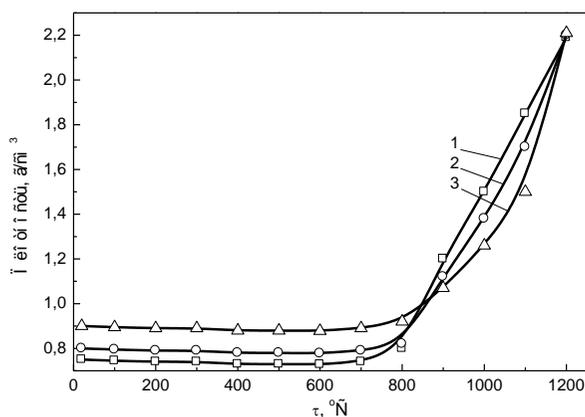


Рис. 4.12. Зависимость изменения кажущейся плотности ксерогелей от температуры для различных концентраций легирующей примеси церия: 1 – 0,75 мас. %  $\text{CeO}_2$ ; 2 – 2,5 мас. %  $\text{CeO}_2$ ; 3 – 5,0 мас. %  $\text{CeO}_2$  (спекание на воздухе)

Рентгенофазовый анализ гель-стекло, содержащих ионы церия показал, что кристаллические фазы начинают образовываться в стекломатериале при концентрациях легирующей примеси около 5 мас. %. Основной кристаллической фазой в стекле, по данным каталога ASTM, является  $\text{CeO}_2$  (при спекании легированных ксерогелей на воздухе в муфельной печи) (рис. 4.13).

Наибольшую информацию о поведении поливалентных ионов активатора в стекле можно почерпнуть из изучения спектрально-оптических характеристик, основными из которых являются спектры поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции, полученные для стекол с различными концентрациями ионов-активаторов, а также для образцов, синтезированных в различных технологических условиях [140-143].

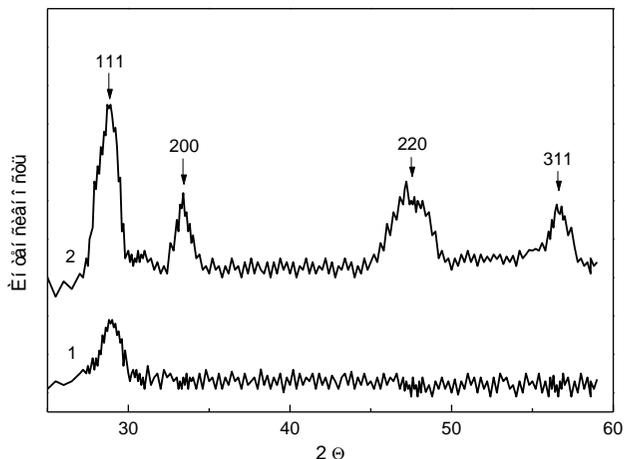


Рис. 4.13. Рентгенограмма гель-стекла, содержащего оксид церия: 1 – 2,5 мас. %; 2 – 5,5 мас. %

На рис. 4.14 приведены спектры светоослабления монолитного Се-содержащего ксерогеля, термообработанного на воздухе при 300 °С и Се-содержащих гель-стекол, легированных на стадии формирования золя и полученных спеканием в вакууме и воздушной атмосфере. Как видно, область оптической прозрачности ксерогеля лежит в диапазоне 450-2500 нм, причем в ее ИК части имеется ряд узких полос при 1450, 1920, 2280 нм (кривая 1). Для гель-стекол имеет место значительное расширение этой области как в коротковолновую, так и в длинноволновую стороны. При этом в ИК части спектра наблюдается исчезновение адсорбционной полосы при 1920 нм, а также ослабление и коротковолновое смещение остальных указанных полос. Одновременно прописывается полоса при 2720 нм. Это хорошо видно на примере слабоактивированного стекла ( $N_{\text{Ce}} = 2,5 \cdot 10^{18}$  ионов/см<sup>3</sup>), четко идентифицируются две дополнительные широкие и бесструктурные полосы, одна из которых приходится на область 290 нм, а вторая занимает весь видимый и часть ближнего ИК диапазона (кривая 3). Спеченные на воздухе стекла характеризуются также более интенсивным поглощением при 2720 нм. Из анализа спектральных зависимостей коэффициента светоослабления следует, что небольшая ширина области оптической прозрачности ксерогеля связана, главным образом, с рассеянием света на неоднородностях его строения (поры, межпоровые перегородки), а также с высоким содержанием оксигидрильных групп

пировок  $O_nH_m$  [144]. Первая причина ограничивает область прозрачности с коротковолновой стороны спектра, вторая – с длинноволновой. ИК полосы поглощения при 1450 и 2280 нм обусловлены, соответственно, обертонами и составными колебаниями указанных группировок, а поглощение в более длинноволновой области – коротковолновым фоновым «крылом» полосы основных колебаний связи О–Н. Исчезновение этой полосы при переходе к гель-стеклам указывает на отсутствие в матрице стекла воды и сложных оксигидрильных группировок за исключением ионов  $OH^-$ .

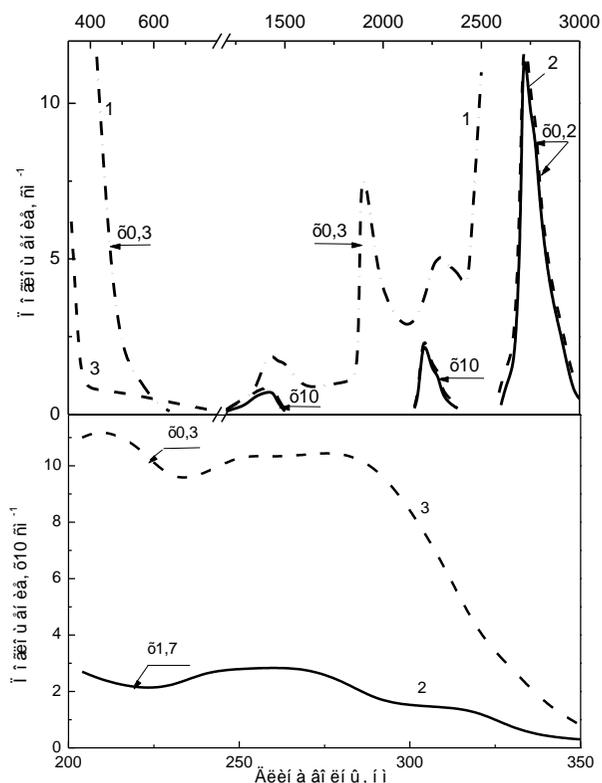


Рис. 4.14. Спектры поглощения света Се-содержащих стекломатериалов: 1 – ксерогель; 2 – стекло, спеченное в вакууме,  $N_{Ce} = 2,5 \cdot 10^{18}$  ионов/ $\text{см}^3$ ; 3 – стекло, спеченное на воздухе,  $N_{Ce} = 2,5 \cdot 10^{19}$  ионов/ $\text{см}^3$

Из литературы известно [145], что широкие полосы Се-содержащих стекол при 320 и 265 нм обусловлены межконфигурационными переходами трехзарядных ионов активатора и переносом электронов с лигандов на его четырехзарядные ионы, соответственно. Ориентируясь на значения сечений поглощения оксокомплексов Се(III) и Се(IV) в силикатных стеклах  $\sigma_{\text{Ce(III)}} \sim 2,8 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$  и  $\sigma_{\text{Ce(IV)}} \sim 14,8 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$  [146] и представленные на рис. 4.14 спектры, можно сделать вывод, что преимущественной формой активатора в спеченных на воздухе стеклах является Се(IV), а для спеченных в вакууме доля Се(III) превалирует над Се(IV) лишь при малых концентрациях легирующей примеси [141]. Известно, что четырехзарядный церий характеризуется примерно на  $0,20 \text{ \AA}$  меньшим ионным радиусом по сравнению с трехзарядным и легче образует низкокоординированные полиэдры с координационным числом 7 и, возможно, 6. Последние, согласно следствию из правила электростатической валентности Полинга, могут встраиваться в кремнекислородный каркас в отличие от высококоординированных полиэдров трехзарядного церия. Таким образом, можно предположить, что по мере накопления в матрице Се(IV) относительная концентрация Се(III) будет возрастать. Очевидно, подобная буферная роль четырехзарядного церия и обуславливает возможность высокой степени легирования церием гелевых кварцевых стекол.

Сложную зависимость интенсивности полосы, обусловленной валентными колебаниями ионов гидроксила от концентрации активатора для спеченных на воздухе стекол (рис. 4.15), можно объяснить влиянием нескольких факторов.

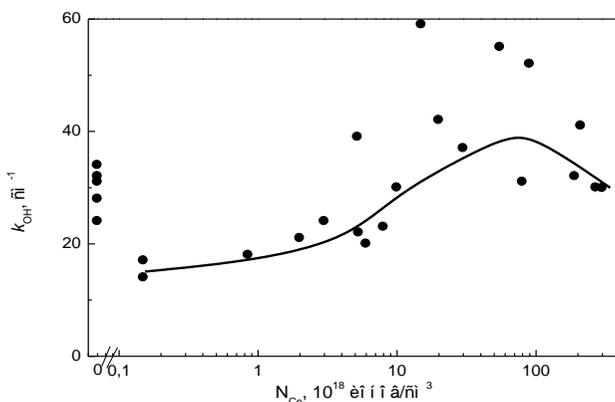


Рис. 4.15. Зависимость пиковых интенсивностей полосы поглощения при 2720 нм ( $k_{0H}$ ) от концентрации активатора.  $T = 298 \text{ K}$

Так, повышение  $k_{OH}$  с увеличением  $N_{Ce}$  до  $1 \cdot 10^{19}$  ионов/см<sup>3</sup> свидетельствует о внесении в матрицу дополнительных гидроксидов, связанных с активатором. Замедление такого повышения при дальнейшем увеличении  $N_{Ce}$  может обуславливаться усилением эффективности замещения при спекании ксерогелей гидроксидов мостиковым кислородом по реакции



и аналогичной реакцией с участием лишь гидроксокомплексов активатора. Уменьшение  $k_{OH}$  при  $N_{Ce} > 1 \cdot 10^{20}$  ионов/см<sup>3</sup> до уровня, реализуемого в неактивированном стекле, логично связать с замещением гидроксидов примесью технологического хлора (при введении в золь  $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ ).

На рис. 4.16 приведены спектры люминесценции гель-стекол, снятые в стационарном режиме и на различных стадиях затухания при одинаковой длине волны возбуждающего излучения ( $\lambda_{возб} = 310$  нм). Видно, что люминесценция слабоактивированного стекла ( $N_{Ce} = 4,5 \cdot 10^{18}$  ионов/см<sup>3</sup>), спеченного на воздухе, представлена слабоструктурной и относительно неширокой полосой, занимающей наиболее коротковолновое положение (кривая 1).

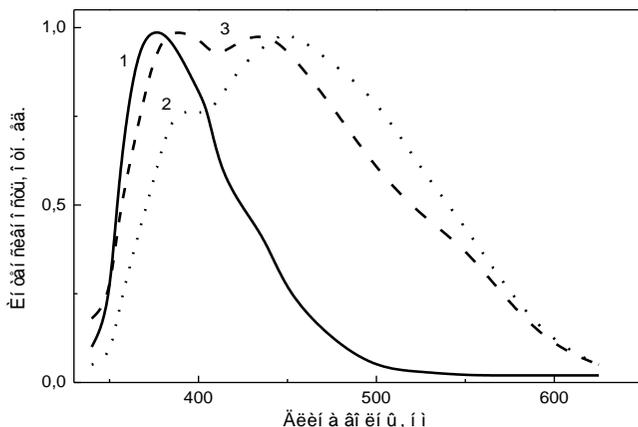


Рис. 4.16. Спектр люминесценции Ce-содержащих гель-стекол при стационарном режиме возбуждения: 1, 2 – стекла, спеченные на воздухе,  $N_{Ce}(10^{18}$  ионов/см<sup>3</sup>) = 4,5 (1); 25 (2) и в вакууме (3),  $N_{Ce} = 2,5 \cdot 10^{18}$  ионов/см<sup>3</sup>.  $\lambda_{возб} = 310$  нм,  $T = 298$  К

При повышении концентрации активатора на длинноволновом «крыле» этой полосы появляется широкая и слабоструктурная компонента, относительная интенсивность которой изменяется симбатно с  $N_{\text{Ce}}$  (кривая 2). Обе эти компоненты присутствуют и в спектре стекла, спеченного в вакууме (кривая 3). Учитывая динамику концентрационного изменения зарядового состояния активатора и специфику его вхождения в матрицу гель-стекла, можно полагать, что центры, ответственные за полосу с  $\lambda_{\text{max}} \sim 380$  нм, представляют собой оксокомплексы  $\text{Ce(III)}$ , в ближайшем окружении которого присутствуют ионы четырехзарядного церия. Более длинноволновую полосу люминесценции ( $\lambda_{\text{max}} \sim 450$  нм), которая появляется по мере увеличения  $N_{\text{Ce}}$  логично связать с формированием оксокомплексов  $\text{Ce(III)}$ , в ближайшем окружении которого присутствуют ионы трехзарядного церия. В пользу такого вывода свидетельствует и наличие подобной составляющей в спектре люминесценции спеченного в вакууме слабоактивированного стекла (кривая 3).

Сравнительные исследования спектров люминесценции и спектров возбуждения люминесценции высокоактивированных стекол ( $N_{\text{Ce}} \sim 1,4 \cdot 10^{20}$  ионов/см<sup>3</sup>), спеченных в окислительной (воздух) и восстановительной ( $\text{H}_2$ ) атмосферах показало их сильную зависимость от технологической среды, используемой на конечной стадии золь-гель процесса [142]. Так, интенсивность люминесценции  $\text{Ce}$ -содержащих стекол, спеченных в атмосфере водорода, в десятки раз превышает интенсивность люминесценции для образцов, полученных на воздухе (рис. 4.17), причем максимум практически не изменяет своего положения ( $\lambda_{\text{max}} = 450$  нм). Эти факты также свидетельствуют о значительном увеличении доли оксокомплексов  $\text{Ce(III)}$  в составе гелевого стекла, спеченного в восстановительных условиях.

В спектрах возбуждения люминесценции (рис. 4.18) гелевых стекол, спеченных в окислительной и восстановительной атмосферах, также имеются значительные различия. Видно, что для стекол, полученных в окислительных условиях, спектр содержит полосу с  $\lambda_{\text{max}} = 315$  нм и показывает рост интенсивности в области меньше 250 нм (кривая 1). Для стекол, полученных в восстановительной атмосфере, наблюдается значительное изменение спектра, который состоит из широкой полосы с максимумом при  $\sim 315$  нм (кривая 2). При изменении длины волны возбуждения положение и относительные интенсивности полос также изменяются (кривая 2). Очевидно, что это связано с реорганизацией структуры оптических центров при стекловании  $\text{Ce}$ -содержащих ксерогелей в атмосфере водорода [142].

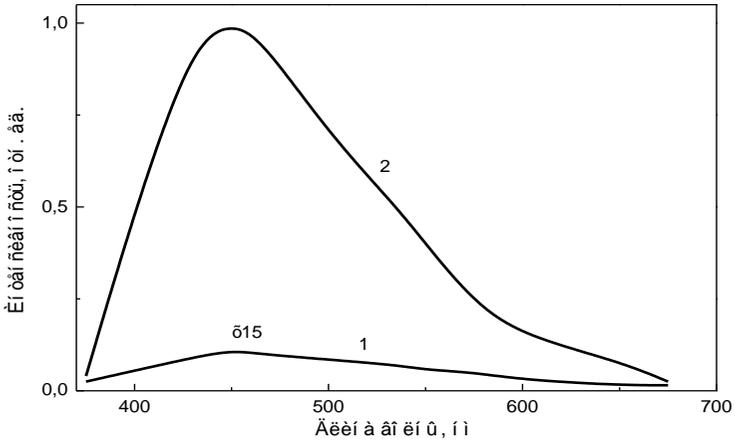


Рис. 4.17. Спектры люминесценции Се-содержащих стекол, полученных в окислительных (1) и восстановительных (2) условиях.  $N_{\text{Ce}} = 1,4 \cdot 10^{20}$  ионов/см<sup>3</sup>,  $\lambda_{\text{возб}} = 340$  нм

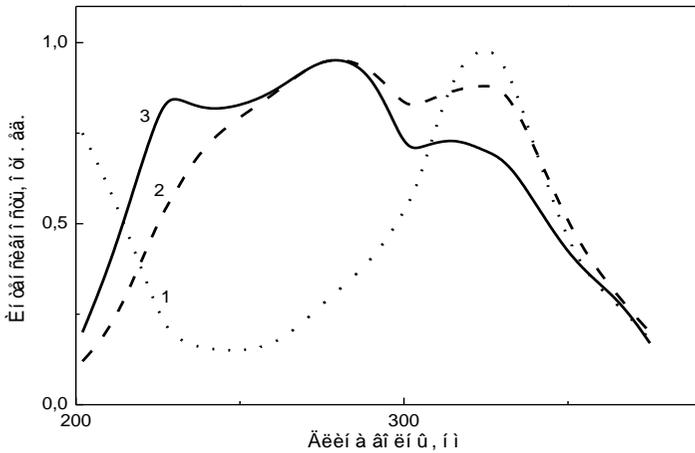


Рис. 4.18. Спектры возбуждения люминесценции Се-содержащих стекол, спеченных в окислительной (1) и восстановительной (2, 3) атмосфере.  $N_{\text{Ce}} = 1,4 \cdot 10^{20}$  ионов/см<sup>3</sup>,  $\lambda_{\text{возб}} = 390$  нм (2) и 430 нм (1, 2)

При изучении кинетики люминесценции Се-содержащих кварцевых гель-стекол установлено, что кривые ее затухания носят неэкспоненциальный характер, а средняя длительность люминесценции зависит от длины волны регистрации и составляет 77нс при  $\lambda_{\text{рег}} = 450$  нм и  $< 52$  нс при  $\lambda_{\text{рег}} = 400$  нм. Это, скорее всего, связано с неэквивалентностью локального окружения ионов активатора [141].

### 4.3.2. Nd-содержащее кварцевое гель-стекло

Легированные ионами  $\text{Nd}^{3+}$  кварцевые стекла были синтезированы на основе модифицированного золь-гель процесса с использованием в качестве наполнителя в коллоидной системе аэросила А-300, а для введения примеси была использована соль неодима –  $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Твердый хлорид неодима вводили в жидкую систему – полидисперсный золь диоксида кремния перед нейтрализацией раствором аммиака для получения в будущем стекле высокой концентрации ионов легирующей примеси –  $2,3 \cdot 10^{20}$  ионов/см<sup>3</sup>, а также путем импрегнирования водно-спиртовым раствором (1:4)  $\text{NdCl}_3$  прокаленных до 600 °С силикагелей в форме дисков, которые затем остекловывали при температуре  $1200 \pm 10$  °С [147]. Концентрация ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в последнем случае составляла  $8,4 \cdot 10^{20}$  ионов/см<sup>3</sup> (микрорентгеновский анализатор “Сamebax”, Франция).

На рис. 4.19 приведены спектры поглощения ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в гелевых стеклах, активированных на стадии золя (кривая 1) и путем импрегнирования пористых ксерогелей (кривая 2) при  $T = 298$  К (а) и 4,2 К (б).

Из рассмотрения кривых видно, что стекла, активированные вторым методом, обладают интегральной интенсивностью полос поглощения приблизительно в три раза больше, чем стекла, активированные путем введения легирующей примеси в золь. Спектры отличаются также положением и интенсивностью индивидуальных компонентов полос. В особенности, стекло, активированное путем импрегнирования ксерогеля, характеризуется на  $25 \text{ см}^{-1}$  меньшим шарковским расщеплением компонентов перехода  ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$  (880 нм). Исследуемые образцы на вид гомогенны, однако имеют слабую опалесценцию. Показатель поглощения для пика в области основных валентных колебаний гидроксидов  $K_{\text{OH}}$  для этих стекол составляет около  $30 \text{ см}^{-1}$ .

Рис. 4.20 демонстрирует спектры люминесценции тех же стекол при неселективном (ксеноновая лампа + светофильтр СЗС-22) и селективном (аргоновый лазер,  $\lambda_{\text{изл}} = 488$  нм) возбуждении,  $T = 298$  К.

Нетрудно определить коэффициент ветвления люминесценции, который связан с переходом  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  при условии неселективного воз-

буждения, составляющий для стекла, активированного на стадии золя (кривая 1) около 70 % против 66 % для стекла, активированного путем импрегнирования (кривая 3).

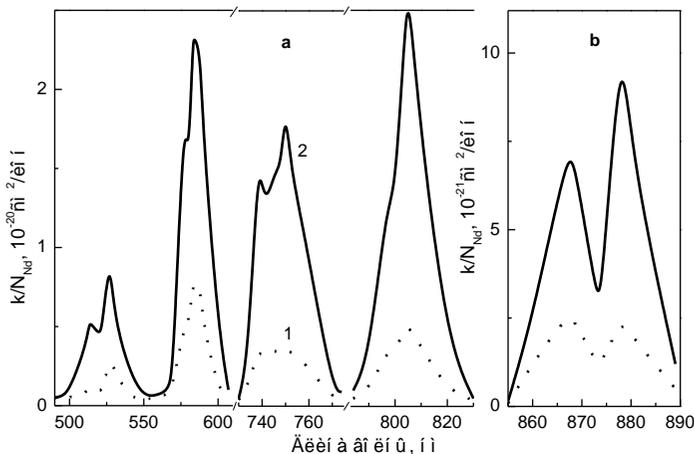


Рис. 4.19. Спектры поглощения гель-стекол, содержащих ионы  $\text{Nd}^{3+}$ , активированные на стадии золя (1) и путем импрегнирования пористых ксерогелей (2).  $T = 298 \text{ K}$  (а) и  $4,2 \text{ K}$  (б).  $N_{\text{Nd}^{3+}} = 23$  (1);  $8,4$  (2)  $\cdot 10^{19}$  ионов/см<sup>3</sup>

Установлено, что затухание люминесценции исследованных стекол носит сильно неэкспоненциальный характер с быстрой начальной частью. В этой части за 1 мкс интенсивность люминесценции снижается больше чем на порядок. На конечной стадии (через 300 мкс) кинетические кривые приобретают экспоненциальный характер с постоянной затухания 370 и 420 мкс ( $\lambda_{\text{рег}} = 900 \text{ нм}$ ) для стекол, активированных на стадии золя и путем импрегнирования, соответственно. Значительное уменьшение интегрального поглощения для стекол, активированных на стадии золя указывает на увеличение степени ковалентности связи неодим – лиганд.

Небольшая разница в спектрах люминесценции в зависимости от метода активации может быть связана со слабой чувствительностью относительной интенсивности перехода  ${}^4\text{F}_{3/4} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  и более глубоким положением соответствующих возбужденных состояний. В отличие от ионов церия, находящихся в кварцевых гель-стеклах в трех- и четырехзарядовом состоянии, ионы неодима, по-видимому, присутствуют в

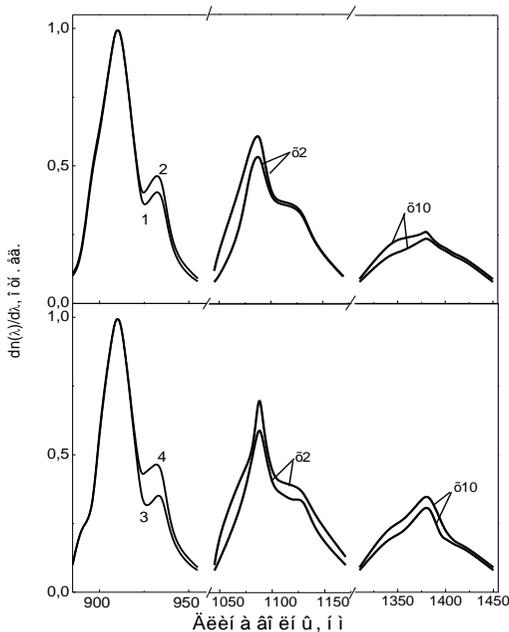


Рис. 4.20. Спектры люминесценции кварцевых гелевых стекол, активированных неодимом на стадии золя (1, 2) и путем импрегнирования пористых ксерогелей (3, 4) при неселективном (1, 3;  $\lambda_{\text{возб}} = 320\text{-}360$  нм) и селективном (2,4;  $\lambda_{\text{возб}} = 488$  нм) возбуждении.  $T = 298$  К;  $N_{\text{Nd}} = 23$  (1, 2);  $8,4$  (3, 4)  $\cdot 10^{19}$  ионов/см<sup>3</sup>

кремнекислородном каркасе только в трехзарядовом состоянии [148]. Положение пика люминесценции при 1088 нм в полученных нами стеклах, полностью соответствует приведенным данным в работе [96], в которой описан процесс синтеза активированного ионами неодима кварцевого стекла путем щелочного гидролиза ТМОС с использованием  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$  в качестве легирующего компонента. Авторами также высказано мнение, что в гелевых стеклах трехзарядный Nd находится в низкокоординированном состоянии (к.ч. = 6), в отличие от фторидных стекол (к.ч. = 9), боратных стекол (к.ч. = 9) и силикатных многокомпонентных стекол (к.ч. = 7).

При добавлении в кремнекислородный каркас, кроме ионов  $\text{Nd}^{3+}$ , некоторой доли  $\text{Al}^{3+}$  уменьшается степень кластеризации неодима, что приводит к уменьшению рассеяния света в кварцевых стеклах и значительно-му изменению интенсивности люминесценции таких стекол. Например, интегральная интенсивность люминесценции в области 800-1500 нм при ее возбуждении аргоновым лазером ( $\lambda_{\text{возб}} = 488$  нм) для Nd-содержащего стекла на порядок величины меньше, чем для Nd-Al-стекла [149].

Повышение интенсивности люминесценции можно объяснить замещением пар Nd-Nd, характеризующихся высокой эффективностью кросс-релаксации, на Nd-Al-оксокомплексы, типичные для кварцевого стекла, полученного из расплава. В солегирированных двумя ионами стеклах наблюдается повышение ковалентности связи Nd-лиганд, связанное с меньшим смещением лигандов активатора в сторону Al-иона, по сравнению с ионами Si. В пользу этого говорит и сила химической связи Al-O, соответствующая 1,41 отн. ед. по сравнению с 1,54 для Si-O связи [150]. Квантовый выход люминесценции кварцевых стекол с введением буферных элементов – ионов  $\text{Al}^{3+}$  – также увеличивается и для стекол с малым содержанием ионов гидроксила может достигать 100 % [147].

### 4.3.3. Pr-содержащее кварцевое гель-стекло

Кварцевое стекло, легированное ионами празеодима, перспективно для создания волоконно-оптических лазеров и усилителей, а также для ряда устройств, использующих явления люминесценции [151]. Гельные стекла, содержащие ионы празеодима, были получены по схеме синтеза, аналогичной для стекол, легированных неодимом [152]. Источником ионов  $\text{Pr}^{3+}$  служил водный раствор соли  $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Образцы стекол, легированных празеодимом с концентрацией 0,10; 0,25; 0,35; 0,50 %, мас. были приготовлены путем пропитки прокаленных до 600 °C чистых ксерогелей и спеченных в атмосфере воздуха при  $T = 1200$  °C.

Спектр поглощения кварцевых гель-стекло, легированных ионами празеодима, в зависимости от концентрации примеси приведен на рис. 4.21.

Из рассмотрения спектров видно, что оптическое поглощение активированных празеодимом гельных кварцевых стекол характеризуется широкой полосой поглощения в УФ-области спектра. Поглощение в области 420-550 нм связано с переходами электронов в ионах Pr(III) с уровня  $^3\text{H}_4$  на уровни  $^3\text{P}_1$ ,  $^3\text{P}_2$ ,  $^1\text{I}_6$ ,  $^3\text{P}_0$ , а в области 570-680 нм с уровня  $^3\text{H}_4$  на уровень  $^1\text{D}_2$ . Кроме того, интенсивное поглощение в УФ-области спектра может быть связано с переходами электронов в ионах Pr(IV) с уровня f на уровень d, вероятность появления которых в гелем стекле, формируемом в окислительных условиях, весьма высока [152].

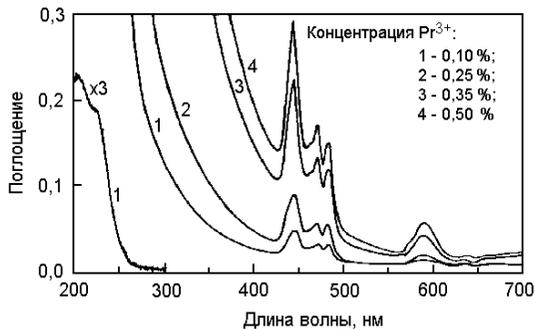


Рис. 4.21. Спектры поглощения кварцевых гель-стекол, активированных ионами  $\text{Pr}^{3+}$  в УФ- и видимой области.  $T = 298 \text{ K}$

Спектры люминесценции  $\text{Pr}$ -активированных гель-стекол были измерены в УФ и видимой областях спектра при комнатной и низких температурах в зависимости от концентрации активатора. Источником возбуждения служил аргоновый лазер с  $\lambda_{\text{возб}} = 488 \text{ нм}$ . Спектры люминесценции приведены на рис. 4.22. Видно, что с увеличением концентрации ионов празеодима увеличивается и интенсивность полос люминесценции, особенно пиков в области 610-635 нм, вызванной переходами  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ .

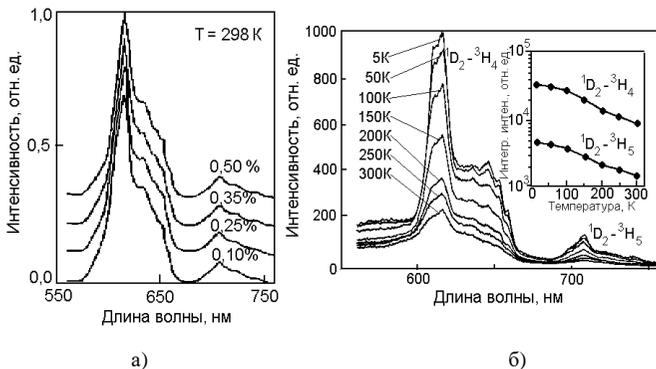


Рис. 4.22. Спектры люминесценции в зависимости от концентрации ионов  $\text{Pr}^{3+}$  в гель-стекле (а);  $\lambda_{\text{возб}} = 488 \text{ нм}$  и в зависимости от температуры изменения (б);  $\lambda_{\text{возб}} = 262 \text{ нм}$ ;  $C_{\text{Pr}} = 0,25 \%$

Температурная зависимость интенсивности люминесценции особенно ярко проявляется при возбуждении образцов ксеноновой лампой с  $\lambda_{\text{возб}} = 262$  нм (рис. 4.22б), из которой следует, что интенсивность при комнатной температуре приблизительно в 5 раз меньше, чем при 15 К. Это связано, скорее всего, с температурным тушением переходов  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$  и  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_5$  в активированных  $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$  гелевых кварцевых стеклах.

#### 4.3.4. Er-содержащее кварцевое гель-стекло

Активированные эрбием кварцевые стекла используются в качестве усилителей, лазеров и сенсоров в волоконно-оптической технике связи и контроле окружающей среды [153-155]. Применение золь-гель процессов для синтеза эрбий-содержащих заготовок из кварцевого стекла позволит не только снизить стоимость полученных из них световодов, но и сделать процесс легирования более управляемым, получить материалы с заданными спектрально-люминесцентными характеристиками [156].

Кварцевые гелевые стекла, легированные ионами эрбия, были получены по технологии, аналогичной технологии синтеза Ce, Nd, Pr-содержащих стекол [157, 158]. В качестве источника ионов был использован хлорид эрбия, водным раствором которого пропитывали ксерогели, термообработанные при температуре 600-800 °С на воздухе. Далее образцы спекали в муфельной печи в воздушной атмосфере при температуре 1200 °С. Предельная концентрация ионов  $\text{Er}^{3+}$  в синтезированном стекле, по данным микрорентгеновского анализа, составляет  $1,6 \cdot 10^{19}$  ионов/см<sup>3</sup> [157]; превышение этой величины ведет к явлению кластеризации ионов, увеличению рассеяния света в стеклах и образованию непрозрачного стеклоподобного материала.

На спектре поглощения прозрачного слабоокрашенного (розовый цвет) стекла, содержащего ионы эрбия, наиболее интенсивные полосы соответствуют переходам из основного состояния  ${}^4I_{15/2}$  на уровни  ${}^4G_{11/2}$  (372 нм) и  ${}^2H_{11/2}$  (517 нм) (рис. 4.23).

Полуширина полос составляет около 10 нм. В спектре имеется некоторый фон, который растет по мере удаления в УФ область, что говорит о наличии рассеянного света. Помимо линий, принадлежащих ионам  $\text{Er}^{3+}$  в спектре поглощения имеется полоса (1380 нм), интенсивность которой не зависит от концентрации эрбия. Появление ее можно объяснить наличием в образцах достаточно большого количества  $\text{OH}^-$  групп. Для уменьшения содержания ионов гидроксила в эрбий-содержащих гелевых стеклах была разработана схема синтеза «обезвоженных» материалов, что позволяет подвергать их вторичной переработке – вытяжке волокон-

ных световодов, переплавке в газовых горелках, высокотемпературному отжигу [90].

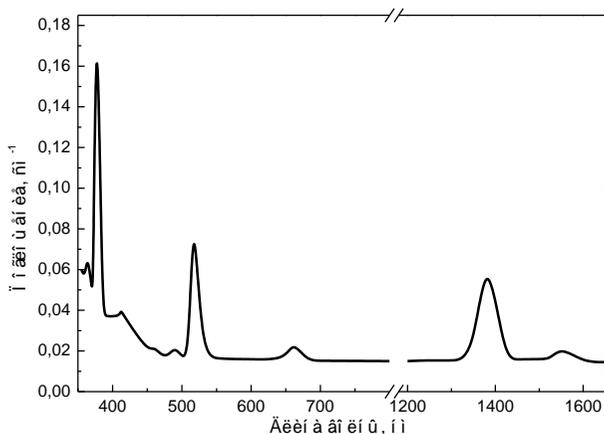


Рис. 4.23. Спектр поглощения Er-содержащего кварцевого стекла.  $T = 298 \text{ K}$ ;  $N_{\text{Er}^{3+}} = 1,9 \cdot 10^{19} \text{ ионов/см}^3$

Содержание ионов гидроксила в синтезированном стекле составляет 10-30 ppm, концентрация ионов эрбия – не более 0,2 мас. %. Для увеличения концентрации ионов эрбия в гелевых стеклах, а также для предотвращения явления кластеризации, необходимо вводить буферные элементы, например ионы  $\text{Al}^{3+}$ . Спектр люминесценции гелевого кварцевого стекла, солегированного ионами  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  в ИК-области спектра приведен на рис. 4. 24. Запись спектра сделана при возбуждении люминесценции светом с длиной волны 647,1nm (криптоновый лазер). Наблюдаемая полоса имеет максимум при 1531nm [158].

Изменение длины волны возбуждения ( $\lambda_{\text{возб}} = 520 \text{ nm}$ ) практически не изменило положение пиков люминесценции, вызванной переходом  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  [156], однако увеличение концентрации фтора и эрбия в исследуемых образцах привело к увеличению рассеяния и уменьшению интенсивности люминесценции.

Установлено, что введение буферных элементов, в частности, ионов  $\text{Al}^{3+}$ , приводит к увеличению ее квантового выхода. В табл. 4.3 приводятся составы и квантовый выход люминесценции синтезированных образцов [159].

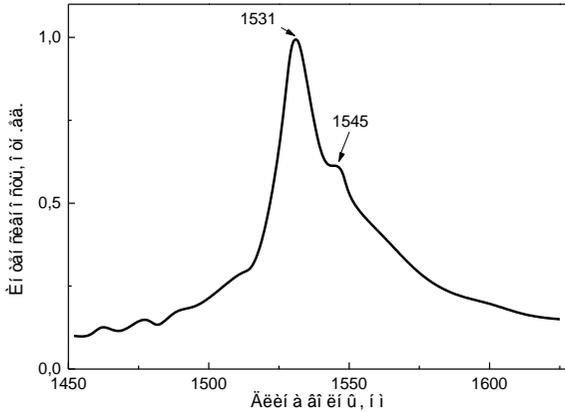


Рис. 4.24. Спектр люминесценции Er-содержащего кварцевого стекла, легированного  $\text{Al}^{3+}$ .  $T = 77 \text{ K}$ ;  $N_{\text{Er}^{3+}} = 1,9 \cdot 10^{18}$  ионов/ $\text{см}^3$ ;  $N_{\text{Al}^{3+}} = 1 \cdot 10^{17}$  ионов/ $\text{см}^3$

Таблица 4.3

Составы гелевых кварцевых стекол, содержащих ионы  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$

мас. %				$\eta$ , %
$\text{SiO}_2$	$\text{Er}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	[OH]	
98,929	0,05	0,02	0,001	100
98,7481	0,15	0,1	0,0019	85
98,9975	0,5	0,5	0,0025	75

Из стержней кварцевого стекла, легированного эрбием с малым содержанием ионов гидроксила, было вытянуто оптическое волокно диаметром 200 мкм в полимерной оболочке. Образец волокна длиной 0,5 м был подвергнут с торца облучению полупроводниковым лазером с  $\lambda_{\text{изл}} = 980 \text{ нм}$ , мощностью 200 мВт, для возбуждения люминесценции. Для измерения люминесценции был использован высокоразрешающий решеточный монохроматор типа TRW1000.

Спектр излучения кварцевого оптического волокна, активированного ионами эрбия, продемонстрировал полосу с максимумом в зеленом диапазоне ( $\sim 540 \text{ нм}$ ). Этот тип люминесценции связан с антистоксовым излучением и приведен на рис. 4.25.

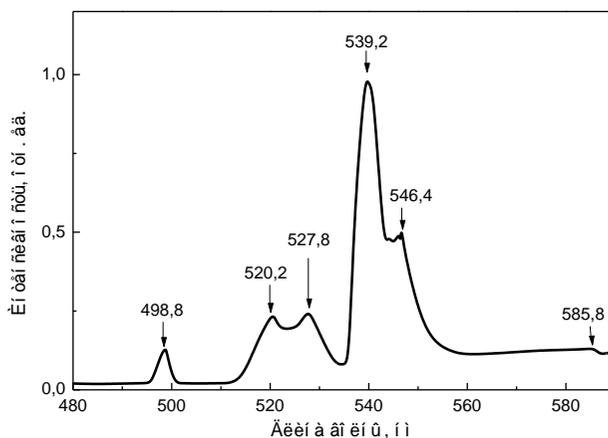


Рис. 4.25. Антистоксова люминесценция ионов  $\text{Er}^{3+}$  в оптическом волокне, возбужденная полупроводниковым лазером с  $\lambda = 980$  нм

#### 4.3.5. Sm- и Eu-содержащие стекла

##### • Sm-содержащие стекла

Стекла, содержащие ионы  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  являются перспективными материалами для квантовой электроники [160]. Они могут использоваться в качестве светофильтров и для создания волоконных лазеров видимого диапазона [161]. Синтез таких стекол по золь-гель методу открывает новые возможности для управления их “спектроскопическим поведением”. В работе [162] исследовано “поведение” ионов  $\text{Sm}^{3+}$  в одноактивированных и соактивированных церием кварцевых стеклах, полученных путем прямого перехода “золь – гель – стекло” [163]. Активация осуществлялась введением хлористых солей соответствующих лантаноидов на стадии золь-коллоидной системы, а также путем пропитки их водными растворами ксерогелей. Спекание проводилось на воздухе при  $T = 1250$  °С с последующим инерционным охлаждением. Полученные образцы подвергались также трехчасовому отжигу в водороде при 750 °С и давлении 1,1 атм. На рис. 4.26 приведены спектры светоослабления Sm-содержащих стекол [162]. Как видно из рисунка, активация самарием в концентрации  $3,0 \cdot 10^{19}$  ионов/см<sup>3</sup> сопровождается монотонным увеличением светоослабления стекла с уменьшением  $\lambda$  и появлением двух групп слабоинтенсивных узких полос, разделенных

большим спектральным интервалом. Отжиг Sm-содержащего стекла в водороде практически не отражается на его спектре.

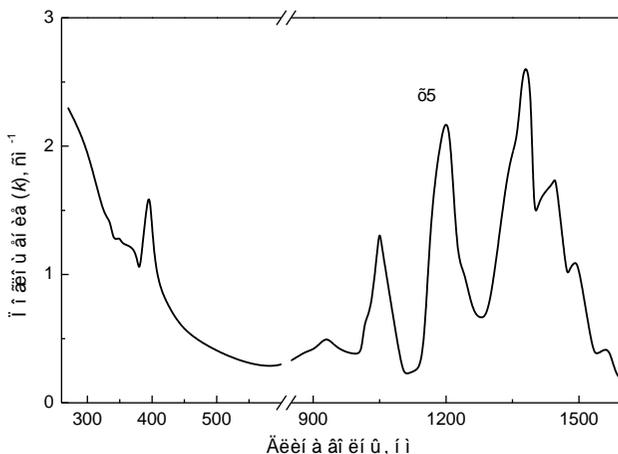


Рис. 4.26. Спектр светоослабления Sm-содержащего стекла, активированного путем пропитки ксерогелей.  $N_{Sm} = 3 \cdot 10^{19}$  ионов/см<sup>3</sup>

На рис. 4.27 приведены спектры люминесценции и ее возбуждения Sm-содержащих стекол. Видно, что люминесценция стекла с  $N_{Sm} = 3,8 \cdot 10^{19}$  ионов/см<sup>3</sup> при  $\lambda_{возб} = 400$  нм представлена рядом относительно узких полос сложной формы, из которых наиболее интенсивной является полоса при  $15340 \text{ см}^{-1}$  ( $\lambda = 652 \text{ нм}$ ). Спектральная полуширина  $\Delta\lambda_{возб}$  наиболее интенсивной компоненты этой полосы составляет  $90 \text{ см}^{-1}$ . Спектр возбуждения Sm-содержащего стекла слабо зависит от  $\lambda_{рег}$  при  $\lambda_{возб} \geq 400 \text{ нм}$ . Однако при смещении  $\lambda_{возб}$  в коротковолновую сторону наблюдается радикальное изменение узкополосного спектра люминесценции.

Узкие полосы светоослабления Sm-содержащих стекол обусловлены абсорбционными переходами внутри  $4f^5$  – оболочки  $Sm^{3+}$ . Монотонное повышение  $k$  в видимой и ближней ИК-областях спектра с уменьшением  $\lambda$  для Sm-содержащего стекла логично объяснить светорассеянием из-за его микронеоднородности, вызванной несовместимостью высококоординированных самарий-кислородных полиэдров со структурным каркасом  $SiO_2$ . Активация церием в гораздо меньшей степени снижает оптическую неоднородность стекла, однако ведет к появ-

лению поглощения в видимой и ближней ИК-областях, связанного с Се-содержащими кластерами. Высказано предположение, что самарий входит в кварцевые гель-стекла, спеченные при 1250 °С, в трехзарядном состоянии. При этом подавляющая доля его ионов формирует оптические центры одного типа. Такие центры характеризуются слабым кросс-релаксационным взаимодействием ионов  $\text{Sm}^{3+}$  и значительной долей квантов (~ 45 %), излучаемых в “сверхчувствительном” электродипольном переходе  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$ .

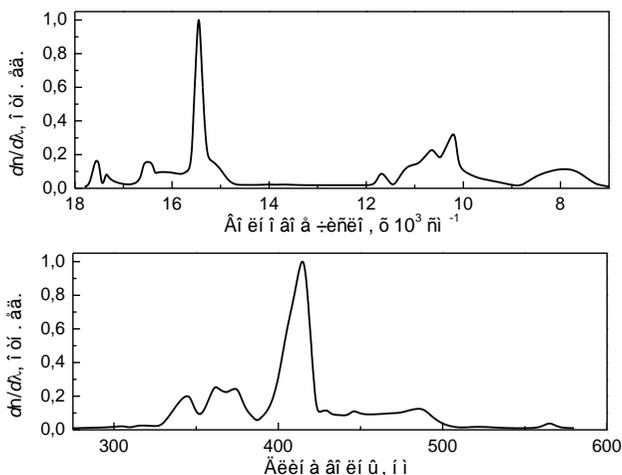


Рис. 4.27. Нормированные и корректированные спектры люминесценции и ее возбуждения Sm-содержащих стекол, активированных на стадии золь-коллоидной системы.  $\lambda_{\text{возб}} = 400 \text{ нм}$ ;  $\lambda_{\text{рег}} = 650 \text{ нм}$

### • Eu-содержащие стекла

Европий-содержащие кварцевые стекла и ксерогели были получены по модифицированному золь-гель процессу [164, 165]. Активация проводилась методом пропитки пористых ксерогелей водно-спиртовыми растворами хлористой соли с различной концентрацией. Перед измерениями все ксерогели отжигались на воздухе в течение 1 ч при температуре, предшествующей процессу начала зарастания пор ( $T = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Спекание стекол осуществляли на воздухе при  $T = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2-х ч с последующим инерционным охлаждением. Некоторые образцы стекол подвергались отжигу в атмосфере водорода при  $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 3-х ч.

Спектры светоослабления Eu-содержащих стекол, снятые в видимой и ультрафиолетовой областях спектра (рис. 4.28) показали слабые узкие полосы при 395 (переход  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$  ионов  $\text{Eu}^{3+}$ ), 460 (переход  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ ) и 530 нм (переход  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ ) и широкую интенсивную полосу при 230 нм. Термообработка этого стекла в водороде ведет к заметному ослаблению широкой полосы и появлению “плеча” при 330 нм, длинноволновое “крыло” которого тянется до 450 нм.

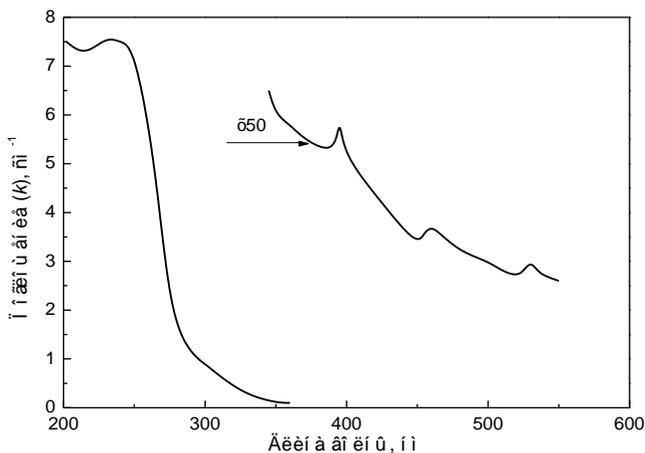


Рис. 4.28. Спектры светоослабления Eu-содержащих кварцевых гелев.  $C_{\text{EuCl}_3} = 3,0 \text{ мас. \%}$

В работе [166] показано, что приведенные на рис. 4.28 узкополосные спектры светоослабления являются типичными для  $f-f$ -переходов ионов  $\text{Eu}^{3+}$ . При этом монотонное увеличение  $k$  с уменьшением  $\lambda$  связано со светорассеянием из-за микронеоднородности стекла, вызванной несовместимостью высококоординированных европий-кислородных полиэдров со структурным каркасом  $\text{SiO}_2$ , а интенсивная полоса в области 230 нм, вероятнее всего, обусловлена поглощением в полосе переноса заряда (ПЗ) с лигандов на ионы  $\text{Eu}^{3+}$ . Интенсивность этой полосы уменьшается с одновременным уширением и появлением “плеча” при 300 нм в результате отжига Eu-содержащего стекла в водороде, что связывается с формированием в матрице стекла стабильных ионов  $\text{Eu}^{2+}$ .

На рис. 4.29 изображены спектры люминесценции (СЛ) и спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) Eu-содержащих кварцевых стекол с

$C_{\text{EuCl}_3} = 3$  мас. %. Видно, что СЛ стекла при  $\lambda_{\text{возб}} = 395$  нм представлен рядом слаборазрешенных узких полос, наиболее интенсивная из которых лежит при 615 нм (переход  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ). Спектр люминесценции ксерогеля, содержащего ионы  $\text{Eu}^{3+}$  практически идентичен СЛ стекла, поэтому на рисунке не показан.

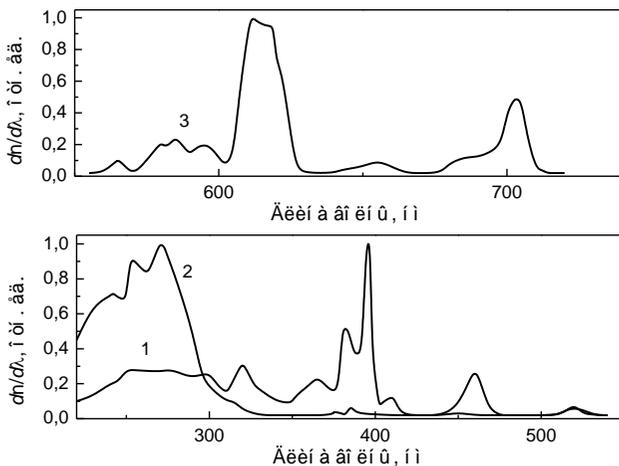


Рис. 4.29. Спектры люминесценции и ее возбуждения Eu-содержащих ксерогеля (1) и кварцевого гель-стекла (2, 3):  $\lambda_{\text{возб}} = 320$  нм;  $\lambda_{\text{пер}} = 615$  нм. T (K): 77 (1); 298 (2, 3)

СВЛ ксерогеля при  $\lambda_{\text{возб}} = 320$  нм и  $\lambda_{\text{пер}} = 615$  нм представлен узкими полосами, соответствующими  $f-f$ -переходам ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и широкой полосой при 270 нм. СВЛ стекла отличается от одноименного спектра ксерогеля заметным коротковолновым смещением и значительно большей относительной интенсивностью полосы при 270 нм, а также приблизительно одинаковой интенсивностью полос  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$  и  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ .

В результате анализа СЛ и СВЛ ксерогелей и стекла установлено, что оптические центры в первом характеризуются гексагональной структурой, симметрия которой, вероятнее всего,  $\text{C}_{3h}$  либо  $\text{D}_{3h}$ . При переходе ксерогеля в стекло сделано предположение о появлении ромбического ( $\text{C}_{2v}$ ) искажения. Полосу люминесценции активированного ксерогеля при 380 нм можно приписать комплексам переноса заряда (ПЗ) между лигандами (атомами кислорода и ионами гидроксила) и

активатором. Сильное ослабление этой полосы при переходе к стеклу и многократное усиление полосы при 260 нм в спектре возбуждения его узкополосной люминесценции (кривые 1 и 2 рис. 4.29) свидетельствуют об увеличении эффективности передачи энергии из возбужденного состояния ПЗ на ионы  $\text{Eu}^{3+}$ .

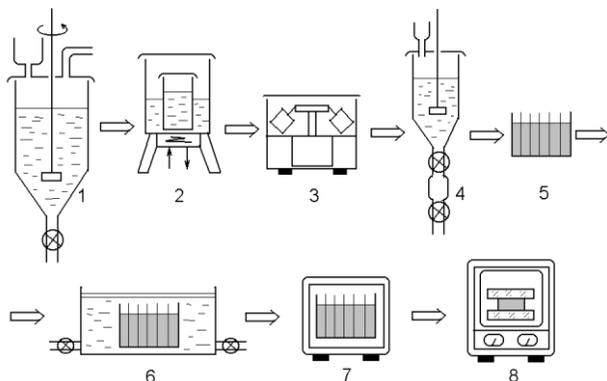
## **Глава 5**

# **РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ КВАРЦЕВЫХ ГЕЛЬ-СТЕКЛОЛ**

## 5.1. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА ОПТИЧЕСКИХ ЗАГОТОВОК ИЗ КВАРЦЕВОГО ГЕЛЬ-СТЕКЛА

На основе лабораторных схем синтеза гелевого кварцевого стекла [78, 80, 82, 101] были разработаны: технологический процесс опытного производства кварцевых оптических заготовок, технологические карты, аппаратная схема, технологический регламент, ведомость оборудования и оснастки. Процесс производства рассчитан на выпуск 100 кг опытной продукции в месяц – деталей в форме дисков, пластин, «рациональных» заготовок для средне- и крупногабаритных оптических линз.

Упрощенная аппаратная схема опытного производства оптических элементов по золь-гель технологии приведена на рис. 5.1.



*Рис. 5.1.* Аппаратурная схема технологического маршрута опытного производства стержневых и трубчатых заготовок по золь-гель технологии: 1 – аппарат для проведения гидролиза и диспергирования аэросила; 2 – УЗ-ванна; 3 – центрифуга; 4 – аппарат для приготовления шликера с дозирующим устройством; 5 – многопозиционная литьевая форма; 6 – ванна промывочная; 7 – сушильный шкаф; 8 – муфельная печь

В соответствии с изученными характеристиками материалов оптических элементов и для контроля качества заготовок разработаны «Технические условия (ТУ) на стекло кварцевое оптическое гелевое» [167] – ТУ СТП ДХЗ 1-95. Технические условия разрабатывались под материалы термостойких оптических элементов: линз  $\varnothing 32$  мм, толщиной  $h = 6$  мм и пластин размерами  $23,5 \times 31,5 \times 4,6$  мм.

Стержневые и трубчатые заготовки из высокочистого кварцевого стекла получали в соответствии с основной схемой, описанной в работах [90, 93]. Аппаратная схема опытного производства стержневых и трубчатых заготовок по золь-гель технологии аналогична приведенной на рис. 5.1, за исключением финишных операций дегидроксилирования в атмосфере фреон/кислород и спекания в потоке гелия (см. раздел 3.2).

## 5.2. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ КВАРЦЕВЫХ ГЕЛЬ-СТЕКОЛ

Золь-гель технология открывает новые возможности создания оптических элементов из кварцевого стекла (линз, окон, призм, подложек и т. п.) заданной формы без механической или с минимальной механической обработкой. Это значительно уменьшает затраты производства на создание оптической элементной базы, позволяет получать рациональные заготовки оптических деталей [167, 168].

Разрабатываемые авторами технологии производства различных оптических элементов на основе модифицированного золь-гель процесса являются энерго- и ресурсосберегающими, позволяют значительно снизить себестоимость продукции за счет упрощения процесса получения термостойких стекол, снижения температуры их синтеза на  $500\text{--}800$  °С, использования полимерных литьевых форм [102, 103, 112].

В соответствии с разработанной технологией получен ряд новых типов цветных оптических фильтров из термостойкого кварцевого стекла, легированного переходными и редкоземельными элементами [169] (рис. 5.2, 5.3). Особый интерес вызывают, в частности, светофильтры, полностью отсекающие УФ-излучение с резким краем полосы поглощения. Такие светофильтры могут быть изготовлены в форме пластин, дисков и трубок [124, 170, 171]. Спектры пропускания светофильтров, изготовленных из кварцевого гель-стекла, содержащего ионы  $\text{Ce}^{4+}$ , приведены на рис. 5.4.

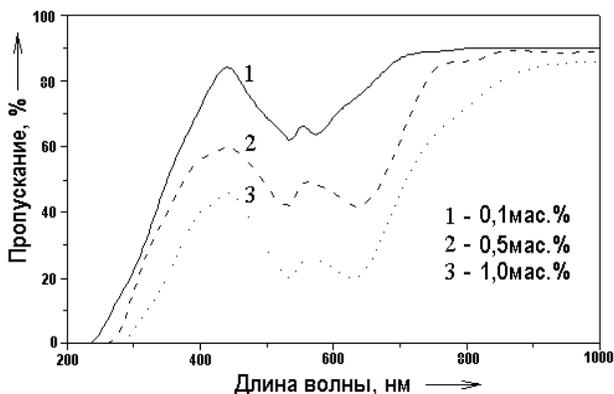


Рис. 5.2. Спектры пропускания кварцевых гель-стекол, легированных ионами кобальта

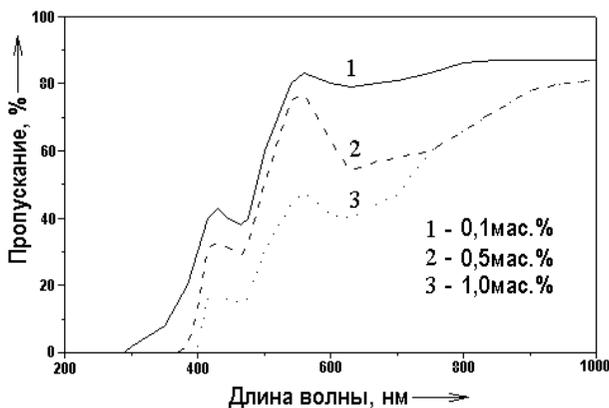


Рис. 5.3. Спектры пропускания кварцевых гель-стекол, легированных ионами хрома

Плоские и трубчатые кварцевые светофильтры отсекающие УФ-радиацию, были использованы в составе малогабаритных импульсных терапевтических лазеров на александрите с охлаждением дистиллированной водой, а также в составе излучателя импульсно-периодического лазера с безжидкостным охлаждением на иттрий-алюминиевом гранате для офтальмологии [124].

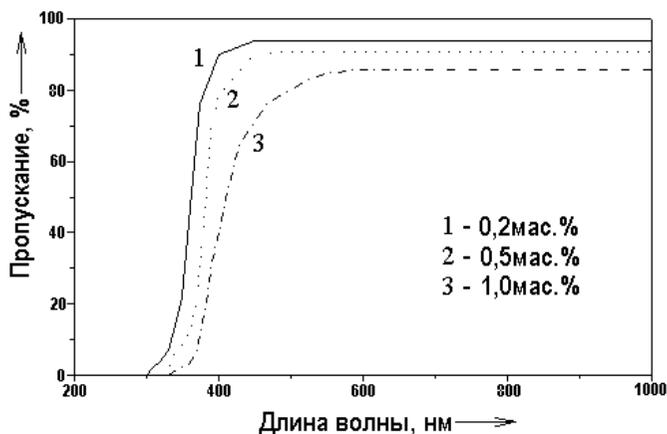


Рис. 5.4. Спектры пропускания кварцевых гель-стекол, легированных ионами  $Ce^{4+}$

Возможность введения в кварцевые гель-стекла нескольких массовых процентов ионов РЗЭ (в частности,  $Ce^{3+}$  и  $Eu^{3+}$ ) позволяет придавать им дополнительное селективное поглощение и люминесцентные свойства. Это открывает новые пути использования подобных стекол в квантронах в качестве светотрансформаторов, отсекающих фотохимически активную часть излучения накачки, переизлучая ее в область «рабочих» полос поглощения активного элемента и увеличивающих равномерность распределения в нем проходящего через светотрансформатор излучения накачки [172, 173].  $Ce$ -содержащие кварцевые гель-стекла обеспечивают  $k = 50-150 \text{ см}^{-1}$  при  $\lambda \leq 340 \text{ нм}$  и квантовый выход люминесценции в спектральной области 380-450 нм более 50 % [174].

В настоящее время большой интерес проявляется к разработке высокоэффективных сцинтилляторов на основе примесных стекол, что объясняется простотой их изготовления и возможностью сделать такой сцинтиллятор органичной частью фотоумножителя (ФЭУ). Анализ результатов исследования сцинтилляционной эффективности активированных кварцевых гель-стекол от количества введенного в их состав ионов церия показывает, что эта эффективность имеет максимум при  $2,2 \cdot 10^3 \text{ фотон/МэВ}$  при концентрации оксида церия (III) примерно 0,25 масс. % [137]. При этом максимум радиолуминесценции кварцевых гель-стекол с содержанием оксида церия примерно 0,25 масс. % лежит в области 470-480 нм. При таком содержании активатора гель-стекла по световыходу (6,6 % от  $NaI(Tl)$ ) не уступают промышленным материалам,

полученным методом плавления, но значительно превосходят их по тер- и радиационной стойкости. При условии дополнительного легирования подобных кварцевых гель-стекол изотопом  ${}^6\text{Li}$ , они могут использоваться в качестве детекторов тепловых нейтронов.

Кварцевые стекла, активированные ионами  $\text{Sm}^{3+}$ , являются перспективными для применения в квантрах неодимовых лазеров в качестве фильтров, поглощающих распространяющееся перпендикулярно оси оптического элемента излучение суперлюминесценции [162]. Кроме того, они характеризуются достаточно слабой эффективностью тушащих кросс-релаксационных взаимодействий и отсутствием приходящегося на область основных излучательных переходов наведенного поглощения из метастабильного состояния. Это позволяет использовать их в качестве активных сред волоконных лазеров видимого диапазона с селективной накачкой [174].

Высокочистое обезвоженное кварцевое стекло, полученное по модифицированному золь-гель процессу, обладает высокой лучевой и радиационной стойкостью [116] и может применяться для целого ряда современных устройств и приборов, в состав которых входят оптические окна, линзы и фильтры, стойкие к  $\gamma$ -излучению [175]. Такие стекла обладают значением натурального показателя поглощения  $k < 0,4 \text{ см}^{-1}$  при  $\lambda = 200 \text{ нм}$ , коэффициентом термического расширения  $(5-9) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$  и лучевой прочностью  $300 \text{ МВт/см}^2$  для излучения с  $\lambda = 1,065 \text{ мкм}$ . Содержание ионов гидроксила в стеклах может направленно изменяться в пределах  $0,0002-1,2 \text{ мас. \%}$ , а двулучепреломление снижаться до  $30 \text{ нм/см}$  и менее [174].

Волоконная оптика может являться одним из основных потребителей обезвоженного, легированного фтором и ионами РЗЭ особо чистого кварцевого гель-стекла. Интерес к такого рода материалам обусловлен уникальной совокупностью их оптических, химических и термомеханических характеристик. Полученные с использованием особо чистых исходных реагентов кварцевые гель-стекла обладают высокой прозрачностью в диапазоне длин волн от  $0,18$  до  $3 \text{ мкм}$ , способностью пропускать лазерные потоки практически без поглощения. Создаваемые на основе таких стекол световоды и кабели могут широко применяться в лазерной хирургии, терапии, стоматологии, офтальмологии. Они также перспективны в системах диагностики на волоконных сенсорах и в инфракрасной технике [176, 177].

Легированные ионами РЗЭ, такими, как  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ , и солегированные ионами  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  и т. д. кварцевые гель-стекла могут применяться для создания оптико-волоконных усилителей и лазеров с излучением в видимой и инфракрасной областях спектра [178-180].

Полученные по модифицированной технологии эрбий-содержащие обезвоженные кварцевые стекла обладают пониженной эффективностью *np*-конверсии и квантовым выходом люминесценции в переходе  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  более 90 %. Сечение усиления в этом переходе может варьироваться в пределах  $(1-4) \cdot 10^{-21} \text{ см}^2$ . Предварительные испытания оптического волокна полученного из этих стекол, показывают, что оно может использоваться в качестве лазеров и усилителей в волоконно-оптических линиях связи [178].

$\text{Nd}^{3+}$ -содержащее золь-гель кварцевое волокно типа сердцевина-полимер диаметром 125 мкм было вытянуто из преформ с концентрацией активирующих атомов 0,03 мол. %. Коэффициент усиления в таком волокне на  $\lambda = 1,08 \text{ мкм}$  составил 90 дВ/км. Показано, что пик излучения соответствует переходу  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{12/2}$  [179].

Золь-гель стекла также являются перспективными матрицами для формирования низко- и наноразмерных оптических композитов с нелинейными характеристиками, квантово-размерными эффектами и особыми спектрально-люминесцентными свойствами, применение которых в оптоэлектронике и наноэлектронике открывает новые горизонты создания информационных, запоминающих и преобразующих систем с перестраиваемыми характеристиками в широком диапазоне частот [132, 181-183].

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

---

Золь-гель технология открывает новые возможности синтеза стеклообразных оптических материалов с использованием жидкофазных химических методов, являющихся ресурсо- и энергосберегающими. Разработанный авторами модифицированный вариант золь-гель процесса синтеза оптического кварцевого стекла обладает широкими возможностями варьирования химического состава и структуры стеклообразных материалов, а также техники введения активаторов в стекла и композиты. Физико-химические и структурные исследования кремнезёмов при переходах *золь* → *гель* → *стеклообразное твердое тело* и предложенные на этой основе технологические схемы синтеза в значительной степени способствовали разрешению проблем, существующих в известных вариантах золь-гель процесса, а именно: исключение растрескивания гелеобразных структур в ходе созревания и термообработок, устранение нежелательных эффектов вспенивания и кристаллизации стекла, получение крупно-размерных заготовок различных форм, в том числе заготовок оптических деталей, стержней, трубок.

Были изучены фазовые и структурные превращения коллоидно-кремнезёмной системы в ходе синтеза геля и стеклования в условиях добавления в качестве наполнителей аэросилов, состоящих из наноразмерных частиц, при легировании кремнезёмов ионами фтора, переходных и редкоземельных элементов путем импрегнирования ксерогелей, а также путем введения лигатур в жидкие золи.

Показано, что разработанные авторами материалы и технологии пригодны для создания ряда изделий для оптики, лазерной техники, фотоники: термостойких отрезающих и цветных оптических фильтров, оптических деталей (линз, окон, подложек), светотрансформаторов, отражателей квантронов, эрбий- и неодим-содержащих заготовок для вытяжки оптических волоконных усилителей и лазеров.

Перспективными направлениями работ в области золь-гель синтеза стеклообразных материалов следует считать повышение чистоты кремнезёмной матрицы, а также однородности распределения легирующих примесей по объёму на микро- и макроуровнях. Это может быть

---

достигнуто путем формирования соответствующих супрамолекулярных комплексов ионов легирующих компонентов и кремний-органических соединений или их производных, использования модифицированных аэросилов и повышения степени их чистоты. Актуальными задачами также являются: создание полностью дегидроксилированных, легируемых двумя и тремя ионами специальных оптических материалов, разработка функциональных нанокомпозитов с управляемым распределением частиц по объему, содержащих кластеры и нанокристаллы с заданными размерами и химическим составом.

# ЛИТЕРАТУРА

---

1. АНДРИАНОВ К.А. *Кремнийорганические соединения*. – М.: Госхимиздат, 1955. – 520 с.
2. ЭЙТЕЛЬ У. *Физическая химия силикатов*. – М.: ИЛ, 1962. – 1055 с.
3. АЙЛЕР Р. *Химия кремнезема: растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия*: В 2 ч. /Пер. с англ.; Под ред. В.П. Прянишникова. – М.: Мир, 1982. – 1127 с.
4. ROY R. *Gel Route to Homogeneous Glass Preparation* //J.Amer.Ceram.Soc. – 1969. – Vol. 52. – P. 344-350.
5. YOLDAS B.E. and PARTLOW D.R. *Formation of Continuous Beta Alumina Films and Coatings at Low Temperatures* //Am.Ceram.Soc.Bull. – 1980. – Vol. 59. – P. 640-642.
6. BRINKER C.J., SCHERER G.W. *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. – Boston – N. Y. – Tokyo: Acad. Press., 1990. – 908 p.
7. KLEIN L.C. *Sol-Gel Optics. Processing and Applications*. – Kluwer Acad. Publ., USA, 1994. – 200 p.
8. *Sol-Gel Production* /Proc. Ist Int.Conf. Appl. Commer. Sol-Gel Proc. //ED. HELMUT SCHMIDT. – Saarbrucken, Germany.: Key Ing. Mat. Vol. 150. – 240 p.
9. ТОКИ М., МИЯШИТА С., ТАКЕУЧИ Т. е.а. *A Large-Size Silica Glass Produced by a New Sol-Gel Process* //J.Non-Cryst.Sol. – 1988. – Vol. 100. – P. 479-482.
10. Пат. 2140408А Великобр., МКИ С03С 1/02. *Process for producing quartz glass* /ТОКИ М., МИЯШИТА С., КАМБЕ С., ТАКЕУЧИ Т. (Яп.); Suwa Seikosha Co. Ltd. – № 8418301; Заявл. 22.12.83; Опубл. 28.11.84. – 14 с.
11. DISLICH H. *Glassy and Crystalline Systems from Gels: Chemical Basis and Technical Application* //J.Non-Cryst.Sol. – 1983. – Vol. 57. – P. 371-388.
12. HENCH L., WEST J. *The Sol-Gel Process* //Chem.Rev. – 1990. – Vol. 90. – P. 33-72.

13. DISLICH H. *A New Route to Multicomponent Oxyde Glasses* // *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* – 1971. – Vol. 10. – P. 363-370.
14. SAKKA S. *Sol-Gel Synthesis of Glasses: Present and Future* // *Am.Ceram.Soc.Bull.* – 1985. – Vol. 64. – P. 1463-1466.
15. ПЕТРОВСКИЙ Г.Т., ШАШКИН В.С., ЯХКИНД А.К. *Основные направления золь-гель синтеза стеклообразных материалов для оптики из коллоидных форм кремнезема* // *Физика и химия стекла.* – 1997. – Т. 23. – № 1. – С. 43-54.
16. RABINOVICH E.M., JOHNSON D.W., MACCHESNEY J.B. e.a. *Preparation of High-Silica Glasses from Colloidal Gels: I. Preparation for Sintering and Properties of Sintered Glasses* // *J.Amer.Ceram.Soc.* – 1983. – Vol. 60. – № 10. – P. 683-688.
17. CLASEN R. *Preparation of High-Purity Silica Glasses by Sintering of Colloidal Particles* // *Glastech.Ber.* – 1987. – Vol. 60. – № 4. – P. 125-132.
18. CLASEN R. *Preparation and Sintering of High-Density Green Bodies to High-Purity Silica Glasses* // *J.Non-Cryst.Sol.* – 1987. – Vol. 89. – P. 335-344.
19. МАЗУРИН Е.Н., МАЗУРИН О.В., КЛИМОВА А.В. и др. *Особенности процессов сушки монолитных кремнегелей для получения стекол* // *Физика и химия стекла.* – 1988. – Т. 14. – № 1. – С. 146-149.
20. SCHERER G.W. *Recent Progress in Drying of Gels* // *J.Non-Cryst.Sol.* – 1991. – Vol. 147-148. – P. 363-374.
21. ПОЛЯКОВ Д.В. *Монолитные кварцевые стекла из алкоголятных гелей* // *Стекло и керамика.* – 1991. – № 5. – С. 8-9.
22. DE G., KUNDU D., KARMAKAR D., GANGULI D. *Hydroxyl-Free Clear Silica Glass by Sol-Gel Processing* // *Mat.Letters.* – 1993. – Vol. 16. – P. 231-235.
23. POPE E.J., MACKENZIE J.D. *Sol-Gel Processing of Silica. 2. The role of the Catalyst* // *J.Non-Cryst.Sol.* – 1986. – Vol. 87. – P. 185-198.
24. YANG H., DING Z., JIANG Z., XU X. *Sol-Gel Process Kinetics for Si(OEt)<sub>4</sub>* // *J.Non-Cryst.Sol.* – 1989. – Vol. 112. – P. 449-453.
25. BRINKER C.J. *Hydrolysis and Condensation of Silicates: Effect on Structure* // *J.Non-Cryst.Sol.* – 1988. – Vol. 100. – P. 31-50.
26. ЛАЗАРЕВ В.Б., АМБАРЦУМЯН С.Г., ПРИВАЛОВ В.И. и др. *Исследование гидролиза тетраэтоксисилана методом спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H* // *Высокочистые вещества.* – 1989. – № 1. – С. 43-50.
27. ГОРДОВА М.Р., КОНДРАТЬЕВ Ю.Н., КУРКИН В.П. и др. *Неорганические стекла и изделия на их основе для волоконно-оптических систем связи и датчиков* // *Итоги науки и техники. Сер. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.* – М.: ВИНТИ, 1989. – 120 с.

28. РАЗУВАЕВ Г.А., ГРИБОВ В.Б., ДОМРАЧЕВ Г.А., САЛАМАТИН Б.А. *Металлоорганические соединения в электронике*. – М.: Наука, 1972. – 386 с.
29. YOLDAS B.E. *Modifications of Molecular Size and Structure During the Hydrolytic Policondensation of Metal Alkoxides* //Desing. of New Materials, Ed. D.L.Cocke, Clearfold A., Plenum Press. – 1987. – № 4. – P. 13-37.
30. ВОЛЬХИН В.В., КУДРЯВЦЕВ П.Г. *Золь-гель процесс и некоторые его технологические приложения* //Золь-гель процессы получения неорганических материалов: Тез. докл. семинара /Уральское отделение АН СССР. Ин-т технич. химии ПНЦ УроАН СССР. – Пермь, 1991. – С. 3-5.
31. KINOCHI FILHO O., AEGERTER M.A. *Rheology of the Gelation Process of Silica Gel* //J.Non-Cryst.Sol. – 1988. – Vol. 105. – P. 191-197.
32. ZARZYCKI J. *Monolithic Xero- and Aerogels for Gel-Glass Process* //Ultrastruct. Process Ceram., Glasses and Composites., New York e.a., 1984. – P. 27-42.
33. SCHERER G.W. *Stress and Fracture During Drying of Gels* //J.Non-Cryst.Sol. – 1999. – Vol. 121. – P. 104-109.
34. ВЛАСОВ А.С., КРАЙНОВА Л.И. *Использование золь-гель процессов в технологии керамики* //Тр. Моск. хим.-техн. ин-та. – 1988. – № 153. – С. 110-115.
35. BRINKER C.J., ROTH E.P., TALLANT D.R. e.a. *Relationships between Sol to Gel and Gel to Glass Conversions: Structure of Gels During Densification* //Sci. Ceram. Chem. Process.: Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Conf. Ultrastruct. Process. Ceram., Glasses and Compos., Palm Coast, Fla, Feb. 25 – March 1, 1985, N.Y. e.a. – 1986. – P. 37-51.
36. HENCH L.L. *Use of Drying Control Chemical Additives (DCCAs) in Controlling Sol-Gel Processing* //Sci. Ceram. Chem. Process.: Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Conf. Ultrastruct. Process. Ceram., Glasses and Compos., Palm Coast, Fla, Feb. 25 – March 1, 1985, N.Y. e.a. – 1986. – P. 52-64.
37. ORCEL G., HENCH L., ARTAKI I. e.a. *Effect of Formamide Additive on the Chemistry of Silica Sol-Gel. II. Gel Structure* //J.Non-Cryst.Sol. – 1988. – Vol. 105. – P. 223-231.
38. KAJI H., NAKANISHI K., SOGA N. *Formation of Porous Gel Morphology by Phase Separation in Gelling Alkoxy-Derived Silica. Affining between Silica Polymers and Solvent* //J.Non-Cryst.Sol. – 1995. – Vol. 181. – P. 16-26.
39. SAKKA S., KOZUKA H., ADACHI T. *Stability of Solutions, Gels and Glasses in the Sol-Gel Glass Synthesis* //J.Non-Cryst.Sol. – 1988. – Vol. 102. – P. 263-268.

40. HENCH L.L. *Use of Drying Control Chemical Additives (DCCAs) in Producing Gel Monolith* //Glass. Curs. Issues. Proc. NATO Adv. Study. Inst. Tenerife., Apr. 2-13, 1984, Dordrecht e.a. – 1985. – P. 259-262.
41. LUO S., TIAN K. *Low Temperature Synthesis of Monolithic Silica Glass from the System  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{HCl} - \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  by the Sol-Gel Method* //J.Non-Cryst.Sol. – 1988. – Vol. 100. – P. 254-262.
42. RABINOVICH E.M., MACCHESNEY J.B., JOHNSON D.W.JR. *Gel-Derived Glasses for Optical Fibers Prepared from Alkoxides and Fumed Silica* //Sci. Ceram. Chem. Process.: Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Conf. Ultrastruct. Process. Ceram., Glasses and Compos., Palm Coast, Fla, Feb. 25 – March 1, 1985, N.Y. e.a. – 1986. – P. 208-216.
43. MACCHESNEY J.B., JOHNSON D.W., FLEMING D.A. e.a. *Hybridized Sol-Gel Process for Optical Fibers* //Electron.Lett. – 1987. – Vol. 23. – № 19. – P. 1005-1007.
44. MACCHESNEY J.B., JOHNSON D.W.JR. *Large Silica Bodies by Sol-Gel for Production of Optical Fibers* //Abstr. Of Int. Conf. Optical Fiber Communication (OFC'97), 3-10 May. – 1997. – Tu B3.
45. SHIBATA S., KITAGAWA T., HORIGUSHI H. *Fabrication of Fluorine-Doped Silica Glasses by the Sol-Gel Method* //J.Non-Cryst.Sol. – 1988. – Vol. 100. – P. 269-273.
46. KUNDU D., De G., KARMAKAR B. *Monolithic Silica Glass from Hybrid Silica Gels with Layered Structure* //Abstr. of 6<sup>th</sup> Int. Workshop on Glasses and Ceramics from Gels, Seville (SPAIN), Oct. 6-11. – 1991. – P. 1309.
47. RUVOLO E.C.Jr., BELLINETTI H.L., AEGERTER M.A. *Silica Glass: Preparation and Characterisation* //J.Non-Cryst.Sol. – 1990. – Vol. 121. – P. 244-249.
48. ZHONGCHENG W., RENJIE T., QING S., MEI'E C. *Synthesising the F-Doped Silica Tube Using the Sol-Gel Process* //Proc. of XVII Int. Congress on Glass, Vol. 4., Beijing. – 1995. – P. 544-547.
49. RABINOVICH E.M., NASSAU K., MILLER A.E., GALLAGHER P.K. *Shrinkage and Swelling of Alkoxide Silica Gels on Heating* //J.Non-Cryst.Sol. – 1988. – Vol. 104. – P. 107-111.
50. SHIBATA S. *Sol-Gel-Derived Silica Preforms for Optical Fibers* //J.Non-Cryst.Sol. – 1994. – Vol. 178. – P. 272-283.
51. Европейский патент 0147029, МКИ C03 B 37/016. *Fabrication of High-Silica Glass Article* /JOHNSON D.W., MACCHESNEY J.B., RABINOVICH E.M., VOGEL E.M. (США); Am. Telephone and Telegraph Comp. – № 84307458.4; Заявл. 22.12.83; Оpubл. 03.07.85. – 26 с.
52. АБРАМОВ А.В., БЛИНОВ Л.М., ВОЛОДЬКО В.В., ДИАНОВ Е.М. и др. *Радиационные центры окраски в кварцевых фторсодержащих стек-*

- лах, изготовленных PCVD-методом //Высокочистые вещества. – 1990. – Т. 4. – № 2. – С. 63-67.
53. SANADA K., SHAMOTO T., INADA K. *Radiation Resistance Characteristics of Graded-Index Fibers with a Core of Ge-, F-Doped or B and F-Codoped SiO<sub>2</sub> Glass* //J.Non-Cryst.Sol. – 1995. – Vol. 189. – P. 283-290.
54. ДИАНОВ Е.М., СОКОЛОВ В.О., СУЛИМОВ В.Б. *Молекула F<sub>2</sub> в кислородной вакансии сетки стеклообразного диоксида кремния* //Физика и химия стекла. – 1987. – Т. 13. – № 3. – С. 478-480.
55. TSENG T.Y., YU J.J. *Various Atmosphere Effects on Sintering of Compacts of SiO<sub>2</sub> Microspheres* //J.Mater/Sci. – 1986. – Vol. 21. – P. 3615-3624.
56. GALLO T.A., KLEIN L.C. *Effect of Dehydration on the Viscosity of Sol-Gel Processed Silica* //J.Non-Cryst.Sol. – 1988. – Vol. 100. – P. 429-434.
57. TSUKAVAT., SHINMEI M., YOKOKAWA T. *Synthesis of Fluorine Doped Silica Gel and its Properties at High Temperature* //J.Non-Cryst.Sol. – 1988. – Vol. 100. – P. 435-439.
58. RABINOVICH E.M. *Review. Preparation of Glass by Sintering* //J.Mater.Sci. – 1985. – Vol. 20. – P. 4259-4297.
59. Патент 4323381 /США, МКИ C03B/16. *Method for Producing Mother Rods for Optical Fibers* /MATSUMA I., SUSA K., SUGANUMA T. e.a. (Japan), Hitachi Ltd. – 169638; Заявл. 17.07.80; Оpubл. 06.04.82. – 11 с.
60. NOMIYA Y. *Preparation of SiO<sub>2</sub>-Glass from Aerogels* //J.Cer.Soc.Jap. – 1989. – Vol. 97. – P. 21-29.
61. *Sol-Gel Processing of Optical Waveguides* /MACCHESNEY JOHN B. //Adv.Ceram.III. – London; N-Y, 1990. – P. 125-137.
62. SCHERER G.W., LUONG J.C. *Glasses from Colloids* //J.Non-Cryst.Sol. – 1984. – Vol. 63. – P. 163-172.
63. Пат. 4426216 США, МКИ C03B. *Method for Making Silica Gel-Glass and Articles* /FLEMING J.W. (USA), AT&T Bell Lab. – № 425692; Заявл. 28.09.82; Оpubл. 16.10.84. – 17 с.
64. CLASSEN R. *Preparation of High-Purity Silica Glasses by Sintering of Colloidal Particles* //J.Non-Cryst.Sol. – 1987. – Vol. 69. – P. 335-344.
65. Заявка 3739907 ФРГ, МКИ C03B 8/00 *Verfahren zur Herstellung von Glaskorpern* /CLASSEN ROLF. Philips GmbH. – № P3739907.1; Заявл. 25.11.89; Оpubл. 08.06.89.
66. MACCHESNEY J.B., JOHNSON D.W., FLEMING D.A., WALZ F.M. e.a. *Influence of Dehydration/Sintering Conditions on the Distribution of Impurities in Sol-Gel Derived Silica Glass* //Mat.Res.Bull. – 1987. – Vol. 22. – P. 1209-1216.
67. ELMER T.H., CHAPMAN I.D., NORDBERG M.E. *Changes in Infrared Transmittance of Fluorine-Containing Porous Glass on Heating* //J.Phys.Chem. – 1967. – Vol. 67. – P. 2219-2225.

68. WINTER R., CHAN J.-B., FRATTINI R., JONAS S. *The Effect of Fluoride on the Sol-Gel Process* //J.Non-Cryst.Sol. – 1988. – Vol. 105. – P. 214-222.
69. RABINOVICH E.M., NASSAW K., MILLER A.E., GALLAGHER P.K. *Shrinkage and Swelling of Alkoxide Silica Gels on Heating. Part II* //J.Non-Cryst.Sol. – 1988. – Vol. 104. – P. 107-111.
70. CLASSEN R. *Sintering Behavior of Submicron on Silica Particles* //Glastechn.Ber. – 1989. – Vol. 62. – № 7. – P. 234-243.
71. Заявка 1179734 (Яп.) МКИ С03В 37/014. *Получение стекла* /ИСИГУРО ЙОИТИ, УРАНО АКИРО, КЕФУДЗИ ТОМОХИСА: Сумитомодэнки когё к.н. – № 33. – 2494; Заявл. 11.01.88, Опубл. 17.07.89 //Кокай тонкё кохо. Сер. 3(1). – 1989. – Т. 46. – С. 185-188.
72. *Наполнители для полимерных композиционных материалов*: Справочное пособие /Пер. с англ.; Под ред. П.Г. БАБАЕВСКОГО. – М.: Химия, 1981. – 731 с.
73. Заявка на изобретение Республики Беларусь, МПК6 С03В 8/02. *Способ сушки геля и устройство для сушки пористой заготовки с большой усадкой* /Б.В. ПЛЮЩ, Е.Н. ПОДДЕНЕЖНЫЙ, И.М. МЕЛЬНИЧЕНКО, И.Ю. НЕРОДА (BY). – № 1915А; Заявл. 11.05.94; Опубл. 14.06.96 //Афіцыйны бюлетэнь. – 1996. – № 2. – С. 27.
74. Заявка на изобретение Республики Беларусь, МПК6 С03В 8/02. *Держатель для сушки стержня геля* /Б.В. ПЛЮЩ, Е.Н. ПОДДЕНЕЖНЫЙ, И.М. МЕЛЬНИЧЕНКО, (BY). – № 961074; Заявл. 22.11.96; Опубл. 30.06.98 //Афіцыйны бюлетэнь. – 1998. – № 2. – С. 50-51.
75. ФРОЛОВ Ю.Г. *Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы*: Учебник для вузов. – 2-е изд. – М.: Химия, 1988. – 464 с.
76. КОМАРОВ В.С., СКУРКО О.Ф., РЕПИНА Н.С. *Влияние ультразвука на структуру растворов и пористость получаемых адсорбентов* //Весці АН БССР. Сер. хім. навук. – 1986. – № 5. – С. 13-16.
77. ШАБАНОВА Н.А., КОДИНЦЕВА Е.Ю. *Влияние начальных условий на кинетику гелеобразования в гидрозолях кремнезема* //Коллоидный журнал. – 1990. – Т. 52. – № 3. – С. 553-558.
78. ПОДДЕНЕЖНЫЙ Е.Н., ПЛЮЩ Б.В., КАПШАЙ М.Н. и др. *Формирование кремнезелей с использованием ультразвуковой активации в схеме синтеза кварцевого стекла золь-гель методом* //Обработка дисперсных мат-лов и сред: Сб. науч. тр.– Одесса: НПО «ВОТУМ», 2000. – Вып. 10. – С. 168-173.
79. КАСАТКИН А.Г. *Основные процессы и аппараты химической технологии*. – Л.: Химия, 1973. – 829 с.
80. ПОДДЕНЕЖНЫЙ Е.Н., ПЛЮЩ Б.В., БОЙКО А.А. *Созревание объемно-формованных гелей при синтезе кварцевого стекла золь-гель методом* //Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2000. – № 4. – С. 10-14.

81. RAJESHKUMAR S., ANILKUMAR G.M., ANANTHAKUMAR S., WARRIER K.G.K. *Role of Drying Techniques on the Development of Porosity in Silica Gels* //J.Porous.Mater. – 1998. – Vol. 5. – P. 59-63.
82. Подденежный Е.Н., Кравченко И.П., Мельниченко И.М. и др. *Сушка объемных кремнегелей, формируемых из тетраэтилортосиликата и азросила* //Стекло и керамика. – 2000. – № 5. – С. 11-14.
83. О'ДОНОХУ М. *Кварц* /Пер. с англ. – М.: Мир, 1990. – 136 с.
84. SIJIAN G., ZHENAN G. *Structure Behavior of Fluorine in Silica Gels and Glasses* //Proc. of XVI Int. Congress on Glass, Madrid. – 1992. – Vol. 7. – P. 39-44.
85. АБРАМОВ А.В., ДИАНОВ Е.М., РЫБАЛТОВСКИЙ А.О. и др. *Влияние примесей хлора и фтора на оптические и радиационно-оптические свойства легированных кварцевых стекол* //Тр. ИОФАН. Волоконная оптика, Москва: Наука. – 1990. – Т. 23. – С. 113-121.
86. Бойко А.А., Подденежный Е.Н., Мельниченко И.М., Плющ Б.В. *Жидкофазное легирование ксерогелей фтором с целью обезвоживания гельного кварцевого стекла* //Материалы, технологии, инструмент. – 1998. – № 1. – С. 77-82.
87. Глинка Б.В. *Основы общей химии*. – М.: Химия, 1969. – Т. 1. – С. 270-276.
88. КРАСНОВ К.С., ТИМОШИН В.С., ДАНИЛОВА Т.Г., ХАНДОЖКО С.В. *Молекулярные постоянные неорганических соединений*. – Л.: Химия, 1968. – 256 с.
89. FLAMM D.L., DONNELLY V.M., MUCHA J.A. *The reaction of Fluorine Atoms with Silicon* //J.Appl.Phys. – 1981. – Vol. 52. – № 5. – P. 3633-3639.
90. Подденежный Е.Н., Мельниченко И.М., Плющ Б.В. и др. *Высокоочищенное фторсодержащее кварцевое стекло, получаемое золь-гель методом* //Неорганические материалы. – 1999. – Т. 35. – № 12. – С. 1525-1530.
91. PODDENEZHNY E N., PLUSCH B V., KAPSHAI M N. e a. *The Role of Fluorine Ions in the Formation of Silica Gel and Glass Structure* //Sol-Gel Materials: Abstr. of Int. Conf., Wroclaw – Rokosowo, 13-16 June, 2001 /Wroclaw, Poland. – 2001. – P. 15.
92. Бойко А.А., Подденежный Е.Н. . Мельниченко И.М. и др. *Физико-химическое исследование гелей, образующихся в процессе получения легированного кварцевого стекла золь-гель методом* //Весті АН Беларусі. Сер. хім. навук. – 1994. – № 4. – С. 101-104.
93. Подденежный Е.Н., Плющ Б.В., Капшай М.Н. и др. *Золь-гель синтез фторированных гелей и обезвоженного кварцевого стекла для оптики и квантовой электроники* //Перспективные материалы. – 2000. – № 4. – С. 34-40.

94. ESQUIVIAS L., LITRAN R., RODRIGUES-ORTEGA J. e.a. *Structure of CdS/SiO<sub>2</sub> Nanocomposites: Influence of the Precursor and Cd Concentration* //J.Sol-Gel Sci. Techn. – 1998. – Vol. 11. – P. 217-227.
95. *Технология катализаторов* /И.П. МУХЛЕНОВ, Е.Н. ДОБКИНА, В.И. ДЕРЮЖКИНА, В.Е. СОРОКО; Под ред. проф. И.П. Мухленова. – 3-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1989. – С. 66.
96. POPE E.J., MACKENZIE J.D. *Nd-Doped Silica Glass I: Structural Evolution in the Sol-Gel State* //J.Non-Cryst.Sol. – 1988. – Vol. 106. – P. 236-241.
97. CHIODINI N., MEINARDI F., MORAZZONI F. e.a. *Ti-Doped Silica by Sol-Gel Method: Doping Effect on the SiO<sub>2</sub> Raman Spectrum* //Sol.State.Comm. – 1999. – Vol. 109. – P. 145-150.
98. NEDELEC J.-M., BOUZAOU M., TURRELL S. *Raman Spectroscopic Investigations of Mn<sup>2+</sup> Doping Effects on the Densification of Acid-Catalyzed Silica Xerogels* //J.Non-Cryst.Sol. – 1999. – Vol. 243. – P. 209-219.
99. ПЕТРОВСКИЙ Г.Т., СЕМЕНОВ А.Д., СМИРНОВ А.И. и др. *Исследование фрактальной структуры трещин в стеклообразном SiO<sub>2</sub> методом колебательной спектроскопии* //Физика и химия стекла. – 1999. – Т. 25. – № 4. – С. 484-494.
100. СОЧИВКИН Г.М., ХОТИМЧЕНКО В.С., ЧМЕЛЬ А.Е. *Влияние связанной воды на энергию образования некоторых структурных дефектов в стеклообразном SiO<sub>2</sub>* //Физика и химия стекла. – 1988. – Т. 14. – № 3. – С. 381-384.
101. ПОДДЕНЕЖНЫЙ Е.Н., ПЛЮЩ Б.В., БОЙКО А.А. и др. *Синтез объемно-формованных гелей и заготовок кварцевого стекла в модифицированном золь-гель процессе* //Вестник ГГТУ им. П.О. Сухого. – 2001. – № 2. – С. 59-68.
102. А.с. 1723054 СССР, МКИ С03В 8/02. *Способ получения кварцевого стекла* /Е.Н. ПОДДЕНЕЖНЫЙ, М.П. КУПРЕЕВ, И.М. МЕЛЬНИЧЕНКО, В.Ю. ЗОЛОТОРЕНКО (СССР). – № 4849360/33; Заявл. 09.07.90; Оpubл. 30.03.92. Бюл. № 12 //Открытия. Изобретения. – 1992. – № 12. – С. 119.
103. А.с. 1749185 СССР, МКИ С03В 8/02. *Способ получения кварцевого стекла* /Е.Н. ПОДДЕНЕЖНЫЙ, М.П. КУПРЕЕВ, И.М. МЕЛЬНИЧЕНКО, В.Ю. ЗОЛОТОРЕНКО (СССР). – № 4883139/33; Заявл. 20.11.90; Оpubл. 23.07.92. Бюл. № 27 //Открытия. Изобретения. – 1992. – № 27. – С. 76.
104. ПОДДЕНЕЖНЫЙ Е.Н., МЕЛЬНИЧЕНКО И.М., КУПРЕЕВ М.П. *Кварцевое стекло, полученное с использованием золь-гель процесса* //Золь-гель процессы получения неорганических материалов: Сб. науч. трудов /Изд. РАН. – Екатеринбург, 1996. – С. 51-53.
105. ЛЕКО В.К., МАЗУРИН О.В. *Свойства кварцевых стекол*. – Л.: Наука, 1985. – 165 с.

106. А.с. 1392360 Ф1 СССР, МКИ G01В 15/00. *Способ измерения шероховатости поверхности твердых тел* /О.В. ХОЛОДИЛОВ, А.А. ГРИГОРЬЕВ, Н.К. МЫШКИН (СССР). – № 3987569/24-28; Заявл. 11.12.85; Опубл. 30.04.88. Бюл. № 16 //Открытия. Изобретения. – 1988. – № 16. – С. 25.
107. ПОДДЕНЕЖНЫЙ Е.Н., МЕЛЬНИЧЕНКО И.М., ПЛЮЩ Б.В. и др. *Влияние атмосферы спекания и отжига кварцевых гель-стекол на концентрацию их кислородно-дефицитных центров и ионов гидроксила* //Перспективные материалы. – 1996. – № 5. – С. 41-44.
108. СИЛИНЬ А.Р., ТРУХИН А.Н. *Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO<sub>2</sub>*. – Рига: Зинатне, 1985. – 244 с.
109. АБРАМОВ А.В., ДИАНОВ Е.М., КАРПЫЧЕВ Н.С. *Модификация фтором кислородно-дефицитных центров чистых кварцевых стекол* //Высококачественные вещества. – 1988. – № 5. – С. 193-196.
110. KHALILOV V.Kh., DORFMAN G.A., DANILOV E.B. e.a. *Structural Defects in Amorphous Silica* //J.Non-Cryst.Sol. – 1994. – Vol. 160. – P. 15-21.
111. КАРПЫЧЕВ Н.С., КОРНИЕНКО Л.С., МАЗАВИН С.М. и др. *Фотолюминесценция кварцевых стекол, полученных методом аксиального осаждения* //Высококачественные вещества. – 1987. – № 5. – С. 42-46.
112. GRISCOM D.L. *Optical Properties and Structure of Defects in Silica Glass* //J.Ceram.Soc.Jap. – 1991. – Vol. 99. – P. 899-916.
113. ПАВЛУШКИН Н.М., СЕНТЮРИН Г.Г., ХОДАКОВСКИЙ Р.Я. *Практикум по технологии стекла и ситаллов*. – М.: Стройиздат, 1970. – 511 с.
114. АХВЕРДОВ И.И., ЗУБКО В.И., ПОДДЕНЕЖНЫЙ Е.Н. и др. *Электрофизические свойства Се-содержащих кварцевых гель-стекол* //Весті АН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 1995. – № 3. – С. 9-12.
115. БОТВИНКИН О.Н., ЗАПОРОЖСКИЙ А.И. *Кварцевое стекло*. – М.: Изд-во лит-ры по стр-ву, 1965. – 259 с.
116. САЕЧНИКОВ В.А., ЧЕРНЯВСКАЯ Э.А., ЛИСОВСКИЙ Г.А. и др. *Влияние примеси фтора на спектроскопические характеристики кварцевых стекол при гамма-облучении* //Журнал прикладной спектроскопии. – 2000. – Т. 67. – № 6. – С. 773-776.
117. SKUJA L. *Optically Active Oxygen-Deficiency-Related Centers in Amorphous Silicon Dioxide* //J.Non-Cryst.Sol. – 1998. – Vol. 235. – P. 16-48.
118. KORDAS G. *EPR Spectroscopy on Sol-Gel Glasses* //J.Non-Cryst.Sol. – 1992. – Vol. 147&148. – P. 106-114.
119. БРЕХОВСКИХ С.М., ТЮЛЬНИН В.А. *Радиационные центры в неорганических стеклах*. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – С. 6.
120. KORDAS G., KLEIN L.C. *Effect of Water Content on Sol-Gel Glass Structures* //J.Non-Cryst.Sol. – 1986. – Vol. 84. – P. 325-328.

121. Патент № 1861 Республики Беларусь, МПК C03B 8/02. *Способ получения легированного кварцевого стекла* /А.А. Бойко, Е.Н. Подденежный, И.М. Мельниченко (BY). Заявка № 1660; Заявл. 07.06.94; Опубл. 30.12.97 //Афіцыйны бюлетэнь. – 1997. – № 4. – С. 129.
122. HARRISON C.C., Li X., HOPKINSON I. e.a. *Ultraviolet-Visible-Near-Infrared and EXAFS Study of Co<sup>II</sup> Coordination Chemistry in Post-Doped Silica Sol-Gel Glasses* //J.Chem.Soc.FaradayTrans. – 1993. – Vol. 89. – № 22. – P. 4115-4122.
123. Бойко А.А., Подденежный Е.Н., Мельниченко И.М. и др. *Новые кварцевые стекла для термостойких оптических фильтров* //Перспективные материалы. – 2001. – № 6. – С. 52-56.
124. Бойко А.А., Подденежный Е.Н., Мельниченко И.М. и др. *Оптические фильтры на основе гелевого кварцевого стекла, легированного церием* //Оптический журнал. – 1995. – № 1. – С. 78-79.
125. DEREN P.J., LUKOWIAK E., SUSZYNSKA M. e.a. *Spectroscopic Properties of Cr-Doped Silica Gel-Glasses* //Журнал прикладной спектроскопии. – 1995. – Т. 62. – № 4. – С. 53-57.
126. SCHULTZ P.C. *Optical Absorption of the Transition Elements in Vitreous Silica* //J.Am.Ceram.Soc. – 1974. – Vol. 57. – № 7. – P. 309-313.
127. MALASHKEVICH G.E., PODDENEZHNY E.N., GAISHUN V.E. e.a. *Luminescent Properties of Cr-Doped Silica Sol-Gel Glasses* //Proc. of SPIE. – 1997. – Vol. 3176. – P. 246-254.
128. MALASHKEVICH G.E., PODDENEZHNY E.N., MELNICHENKO I.M. e.a. *Influence of Saturation with Hydrogen on the Structure and Spectroscopic Properties of Optical Centers in Co- and Cu-Containing Silica Gel-Glasses* //Spectrochim. Acta Part A. – 1998. – Vol. 54. – P. 1751-1753.
129. АМОСОВ А.В., БОКИН Н.Б., ВАССЕРМАН И.М. и др. *Спектроскопия кристаллов*. – Л.: Наука, 1973. – С. 305-308.
130. WANG S.N., HENCH L.L. *Sol-Gel Derived Silica Optical Filters* //8<sup>th</sup> Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials, Cocoa Beach, Florida, Jan. 15-18, 1984. – P. 201-207.
131. PODDENEZHNY E.N. *Formation of Co-Containing Glasses and Nanocomposites Using Sol-Gel Process* //Physics, Chemistry and Application of Nanostructures.: Reviews and Short Notes to Nanomeeting'99, Minsk, Belarus, 17-21 May, 1999 /World Sci., Singapore-London. – 1999. – P. 212-214.
132. Подденежный Е.Н., Бойко В.А. *Особенности синтеза и объемного формирования оптических композитов золь-гель методом* //Низкоразмерные системы. Физические основы получения, диагностики, функционирования и применения низкоразмерных элементов и систем: Сб. науч. тр. /Под ред. В.Ф. Стельмаха и А.К. Федотова. – Минск: БГУ, 2000. – С. 65-67.

133. GURIN V.S., PROKOPENKO V.B., PODDENEZHNY E.N. e.a. *Formation of Ultrafine Particles of Copper and Copper Sulfide in Silica Films and Glasses Prepared by Sol-Gel Technique* //J.Non-Cryst.Sol. – 1998. – Vol. 232-234. – P. 162-168.
134. FERREIRA DA SILVA M.G., FERNANDEZ NAVARRO J.M. *Colour of Silicate Sol-Gel Glasses Containing CuO* //J.Non-Cryst.Sol. – 1988. – Vol. 100. – P. 447-452.
135. СЕМЧЕНКО А.В., ГАЙШУН В.Е., ПОДДЕНЕЖНЫЙ Е.Н. *Синтез и спектральные характеристики гельных кварцевых стекол, легированных редкоземельными элементами* //Материалы, технологии, инструмент. – 1996. – № 3. – С. 31-34.
136. АРБУЗОВ В.И., ВИКТОРОВ Л.В., ГАЛАНТ Е.И. и др. *Эффективность свечения ионов  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  в кварцевом стекле* //Физика и химия стекла. – 1982. – Т. 8. – № 2. – С. 223-228.
137. БОЙКО А.А., ПОДДЕНЕЖНЫЙ Е.Н., БОЙКО В.А. *Кварцевое гельное стекло, легированное церием, для сцинтилляторов* //Вестник ГГТУ им. П.О. Сухого. – 2001. – № 1. – С. 41-48.
138. БОЙКО А.А., ПОДДЕНЕЖНЫЙ Е.Н., КРАВЧЕНКО И.П., МЕЛЬНИЧЕНКО И.М. *Получение и свойства церийсодержащего гельного кварцевого стекла* //Перспективные материалы. – 1998. – № 1. – С. 60-66.
139. BOIKO A.A., PODDENEZHNY E.N., LEGENDZIEVICH J. e.a. *Effect of Concentration on Spectroscopic Properties of Ce-Doped Silica Gel-Glasses* //Журнал прикладной спектроскопии. – 1995. – Т. 62. – № 4. – С. 18-21.
140. MALASHKEVICH G.E., PODDENEZHNY E.N., MELNICHENKO I.M. e.a. *Sensitization of Luminescence in a System of Differently Charged Cerium Ions in Silica Gel Glasses* //Optics and Spectroscopy. – 1995. – Vol. 78. – № 1. – P. 74-77.
141. MALASHKEVICH G.E., PODDENEZHNY E.N., MELNICHENKO I.M., BOIKO A.A. *Optical Centers of Cerium in Silica Glasses Obtained by the Sol-Gel Process* //J.Non-Cryst.Sol. – 1995. – Vol. 188. – P. 107-117.
142. MALASHKEVICH G.E., PODDENEZHNY E.N., MELNICHENKO I.M., BOIKO A. A. *New Optical Centers of Triply Charged Cerium Ions in Silica Gel-Glasses Saturated with Hydrogen* //J.Non-Cryst.Sol. – 1999. – Vol. 260. – P. 141-146.
143. PATRA A., KUNDU D., GANGULI D. *Spectroscopic Study of Cerium-Doped Silica Gel Monolithic and Their Densified Derivatives* //J.Sol-Gel Sci.Technol. – 1997. – Vol. 9. – P. 65-69.
144. SIVADE A., ORCEL G., HENCH L.L. e.a. *Preparation and Characterisation of Monolithic Si-Ce-O Gels* //J.Non-Cryst.Sol. – 1988. – Vol. 105. – P. 232-242.

145. ПРОХОРОВА Т.И., Острогина О.М. *Спектрально-люминесцентные свойства кварцевых стекол с церием* //Физика и химия стекла. – 1981. – Т. 7. – № 6. – С. 678-685.
146. АРБУЗОВ В.И., БЕЛЯНКИН Н.Б. *Спектроскопические и фотохимические свойства церия в силикатном стекле* //Физика и химия стекла. – 1990. – Т. 16. – № 4. – С. 593-605.
147. MALASHKEVICH G.E., PERSHUKEVICH P.P., PODDENEZHNY E.N. e.a. *Spectroscopic Properties of Nd<sup>3+</sup>-Doped Silica Gel-Glasses* //Журнал прикладной спектроскопии. – 1995. – Т. 62. – № 5. – С. 61-65.
148. MALASHKEVICH G.E., PODDENEZHNY E.N., MELNICHENKO I.M. e.a. *The Effect of Doping Technique on Spectral-Luminescent Characteristics of Ce- and Nd-Doped Silica Gel-Glasses* //Журнал прикладной спектроскопии. – 1995. – Т. 62. – № 5. – С. 54-60.
149. MALASHKEVICH G.E., PODDENEZHNY E.N., MELNICHENKO I.M. e.a. *Effect of Preparation Technique of Nd-Containing Silica Gel-Glasses on Reorganization of Activator Optical Centers* //Proc. of XVII Int. Congress on Glass. – 1995. – Vol. 4. Sol-Gel Glasses: – Beijing. – P. 220-225.
150. ЕРМОЛЕНКО Н.Н. *О зависимости некоторых физических свойств стекол от их химического состава и структуры* //Стекло, ситаллы и силикатные материалы. – Мн.: Выш. шк., 1976. – Вып. 5. – С. 3-9.
151. WYATT R. *Systems Requirements Drive Fiber-Amplifier Development* //Laser Focus World. – 1993. – № 3. – P. 135-137.
152. ВОЙКО А.А., PODDENEZHNY E.N., LUKOWIAK E. e.a. *Spectroscopic Properties of Pr-Doped Silica Gel-Glasses* //Журнал прикладной спектроскопии. – 1995. – Т. 62. – № 4. – С. 23-29.
153. AINSLIE B.J. *A Review of the Fabrication and Properties of Erbium-Doped Fibers for Optical Amplifiers* //J.Lightwave Techn. – 1991. – Vol. 9. – № 2. – P. 220-227.
154. MINELLY J.D. *Fiber Lasers. Launch into Medicine, Aerospace and Material Processing* //Photonics Spectra. – 1996. – № 6. – P. 128-136.
155. MAURICE E., MONNOM G., DUSSARDIER B. e.a. *Erbium-Doped Silica Fibers for Intrinsic Fiber-Optic Temperature Sensors* //Appl. Optics. – 1995. – Vol. 34. – № 34. – P. 8019-8025.
156. STONE B.T., BRAY K.L. *Fluorescence Properties of Er<sup>3+</sup>-Doped Sol-Gel Glasses* //J.Non-Cryst.Sol. – 1996. – Vol. 197. – P. 136-144.
157. DEREN P.J., MARUSZEWSKI K., STREK W. e.a. *Optical Characteristics of Erbium-Doped Silica Glass Obtained by Sol-Gel Method* //Proc. of SPIE. – 1996. – Vol. 2780. – P. 332-335.
158. MALASHKEVICH G.E., PODDENEZHNY E.N., MELNICHENKO I.M. e.a. *Influence of Freon-Heat Treatment on Optical Properties of Er-Doped Silica Gel-Glasses* //Acta Phisica Polonica A. – 1996. – Vol. 90. – № 2. – P. 419-421.

159. PAWLIK E., STREK W., DEREN P. e.a. *Anti-Stokes Green Emission of Er-Doped Silica Fibers Exited by IR Laser* //Proc. of SPIE. – 1997. – Vol. 3176. – P. 299-302.
160. Проспект фирмы “Kigre, Inc.” *Laser Pumping Chambers&Laser Cavity Filters*. – 1993. – 12 p.
161. FARRIES M.C., MORKEL P.R., TOWNSEND J.E. *The Properties of the Samarium Fibre Laser* //Proc. of SPIE. – 1990. – Vol. 1171. – P. 271-278.
162. МАЛАШКЕВИЧ Г.Е., ПОДДЕНЕЖНЫЙ Е.Н. МЕЛЬНИЧЕНКО И.М., СЕМЧЕНКО И.В. *Спектрально-люминесцентные свойства Sm- и Ce-Sm-содержащих кварцевых гель-стекол* //ФТТ. – 1998. – Т. 40. – № 3. – С. 458-465.
163. Заявка на изобретение Республики Беларусь, МПК C03C 3/06. *Люминесцирующее гелевое кварцевое стекло* /А.В. СЕМЧЕНКО, А.А. БОЙКО, И.М. МЕЛЬНИЧЕНКО, Е.Н. ПОДДЕНЕЖНЫЙ и др. (BY). – № 970460; Заявл. 19.08.97; Опубл. 30.09.98 //Афіцыйны бюлетэнь. – 1998. – № 3. – С. 61-62.
164. MALASHKEVICH G.E., PODDENEZHNY E.N., MELNICHENKO I.M. e.a. *Influence of Cerium-Ions on Structure of Europium Optical Centers in Silica Gel-Glasses* //Exited States of Transition Elements: Abstr. 4<sup>th</sup> Int. School, Duszynki Zdroj, Poland, 6-12 Sept. 1997 /PAS. – Wroclaw, 1997. – P. 43.
165. МАЛАШКЕВИЧ Г.Е., МАХАНЕК А.Р., СЕМЧЕНКО А.В. и др. *Спектрально-люминесцентные свойства и структура оптических центров Eu- и Ce-Eu-содержащих кварцевых гель-стекол* //ФТТ. – 1999. – Т. 41. – № 2. – С. 229-234.
166. STONE V.T., COSTA V.C., BRAY K.L. *In Situ Dehydroxylation in Eu<sup>3+</sup>-Doped Sol-Gel Silica* //Chem.Mater. – 1999. – Vol. 9. – P. 2592-2598.
167. *Технические условия на стекло кварцевое оптическое гелевое* – ТУ СТП ДХЗ 1-95. – 1995, Ритм, Речица. – 15 с.
168. МЕЛЬНИЧЕНКО И.М., ПОДДЕНЕЖНЫЙ Е.Н. *Золь-гель технология – прорыв в XXI век* //Технология, экономика, организация. – 1997. – № 2. – С. 32-35.
169. ПОДДЕНЕЖНЫЙ Е.Н., БОЙКО А.А., ТЮЛЕНКОВА О.И. и др. *Каталог гелевых кварцевых стекол* //Оптическая техника. – 1994. – № 4. – С. 54.
170. Патент № 924 Республики Беларусь, МПК C03C 3/06. *Стекло для светофильтров* /Е.Н. ПОДДЕНЕЖНЫЙ, А.А. БОЙКО, И.М. МЕЛЬНИЧЕНКО (BY). Заявка № 262А; Заявл. 22.04.93; Опубл. 15.12.95 //Афіцыйны бюлетэнь. – 1995. – № 3. – Ч. 1. – С. 158.
171. Патент № 1474 Республики Беларусь, МПК C03C 3/06. *Стекло для светофильтров* /А.А. БОЙКО, Е.Н. ПОДДЕНЕЖНЫЙ, И.М. МЕЛЬНИЧЕНКО (BY). Заявка № 2417; Заявл. 24.08.94; Опубл. 16.12.96 //Афіцыйны бюлетэнь. – 1996. – № 3. – С. 40.

172. BOIKO A.A., GAISHUN V.E., SEMCHENKO A.V. e.a. *Active and Passive Filters for Solid-State Laser* //Proc. of SPIE. – 1995. – Vol. 2772. – P. 263-270.
173. MALASHKEVICH G.E., PODDENEZHNY E.N., MELNICHENKO I.M. e.a. *Luminescence Light Filters Based on Ce-, Sm- and Ce-Sm-Doped Silica Gel-Glasses for Laser Heads* //Proc. of SPIE. – 1999. – Vol. 3176. – P. 236-239.
174. МАЛАШКЕВИЧ Г.Е., БОЙКО А.А., ГАЙШУН В.Е. и др. *Оптические элементы лазерной техники, полученные с использованием золь-гель технологии* //Тез. докл. Белорусско-Польского научно-практич. семинара, Гродно. – 2000. – С. 19-20.
175. ЛИСОВСКИЙ Г.А., МЕЛЬНИЧЕНКО И.М., САЕЧНИКОВ В.А. *Влияние фторирования на радиационно-оптические характеристики золь-гель кварцевых стекол* //Взаимодействие излучений с твердым телом: Тр. 3-ей Межд. конф. – Минск, 1999. – С. 62-64.
176. PAWLIK E., STREK W., MALASHKEVICH G. e.a. *New Low-Loss IR-Transmitting Gel-Glass Fibers* //Proc. of SPIE. – 1996. – Vol. 2780. – P. 364-366.
177. КАПШАЙ М.Н., ПЛЮЩ Б.В., РУНЦО Н.Н. и др. *Высокочистое кварцевое стекло, получаемое золь-гель методом, для приоритетных отраслей промышленности Беларуси* //Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химико-лесном комплексе: Межд. научно-технич. конф. – Минск, БГТУ, 1997. – С. 72-74.
178. PAWLIK E., STREK W., DEREN P. e.a. *Optical Properties of Erbium-Doped Silica Fibers Obtained by Sol-Gel Method* //Spectrochim. Acta. – 1998. – Vol. 55. – P. 369-373.
179. STREK W., PAWLIK E., DEREN P. e.a. *Optical Properties of Nd<sup>3+</sup>-Doped Silica Fibers Obtained by Sol-Gel Method* //J.Alloys and Comp. – 2000. – Vol. 300-301. – P. 459-463.
180. БЕРИКАШВИЛИ В.Ш., КАРИНСКИЙ С.С. *Усилители, лазеры и фильтры на основе кварцевых волокон, легированных редкоземельными элементами* //Заруб. радиоэлектроника. – 1992. – № 7. – С. 86-99.
181. БАГНИЧ С.А., МЕЛЬНИЧЕНКО И.М., ПОДДЕНЕЖНЫЙ Е.Н. и др. *Влияние матрицы на фосфоресценцию ароматических соединений в пористых золь-гелевых стеклах* //Оптика и спектроскопия. – 1995. – Т. 79. – № 6. – С. 936-941.
182. STREK W., DEREN P., MARUSZEWSKI K. e.a. *Optical Behavior of ZnS:Cu Microcrystals Embedded in Porous Silica Gels* //J.Fluoresc. – 1999. – Vol. 9. – № 4. – P. 343-345.
183. GURIN V.S., PROKOPENKO V.B., ALEXEENKO A.A. e.a. *Sol-Gel Silica Glasses with Nanoparticles of Copper Selenids: Synthesis, Optics and Structure* //Int.J.Neorg.Mater. – 2001. – Vol. 3. – P. 493-496.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

---

Введение .....	3
Глава 1. Формирование оптических материалов с использованием золь-гель процессов .....	9
1.1. Алкоксидный золь-гель процесс: современное состояние вопроса .....	12
1.1.1. Основные понятия и определения .....	12
1.1.2. Физико-химические основы алкоксидного золь-гель процесса .....	14
1.2. Особенности синтеза монолитных материалов в модифицированных золь-гель процессах .....	27
1.2.1. Синтез объемно-формованных оптических материалов .....	27
1.3. Проблемы дегидратации оптических материалов и влияние газовых сред на процессы стеклования микроаморфных кремнеземов, формируемых золь-гель методом .....	32
Глава 2. Физико-химические и структурные исследования кремнеземов в системе «золь-гель-стеклообразное твердое тело» .....	51
2.1. Исходные реагенты, оборудование для золь-гель синтеза и формирования стеклообразных материалов .....	53
2.2. Формирование золей в полидисперсной коллоидно-кремнеземной системе .....	55
2.3. Экспериментальное исследование реологии золь-гель перехода .....	60
2.4. Изучение физико-химических особенностей процессов созревания объемно-формованных гелей .....	64
2.5. Изучение физико-химических процессов сушки объемно-формованных гелей .....	70
2.6. Физико-химические основы процессов дегидратации и дегидроксилирования мезопористых гелей .....	77
2.7. Влияние термических обработок на морфологию и микроструктуру кремнегелей и стекол .....	91

---

Глава 3. Синтез и исследование нелегированных и фторсодержащих высококочистых кварцевых гель-стекол . . . . .	105
3.1. Разработка модифицированных процессов золь-гель синтеза кварцевых стекол . . . . .	107
3.1.1. Получение нелегированного гель-стекла. . . . .	107
3.1.2. Синтез фторсодержащего высококочистого кварцевого гель-стекла . . . . .	112
3.2. Формирование оптических заготовок из высококочистого кварцевого гель-стекла . . . . .	119
3.3. Свойства кварцевых гель-стекол, формируемых из алкоксидов кремния и аэросилов . . . . .	128
3.3.1. Оптические характеристики . . . . .	128
3.3.2. Влияние атмосферы дегидроксилирования, спекания и отжига кварцевых гель-стекол на концентрацию гидроксил-ионов и содержание внутренних дефектов . . . . .	132
3.3.3. Люминесценция нелегированного кварцевого гель-стекла . . . . .	135
3.3.4. Физико-химические, теплофизические, физико-механические, химические и электрофизические свойства кварцевых гель-стекол. . . . .	138
3.4. Влияние $\gamma$ -облучения на свойства гель-стекол и исследование их радиационно-оптической устойчивости (РОУ) . . . . .	141
Глава 4. Синтез и исследование легированных кварцевых гель-стекол . . . . .	147
4.1. Модифицирование базового алкоксидного золь-гель процесса при синтезе легированных кварцевых стекломатериалов . . . . .	149
4.2. Синтез и свойства кварцевых стекол, легированных ионами переходных металлов и меди. . . . .	152
4.2.1. Cr-содержащее стекло. . . . .	153
4.2.2. Co- и Fe-содержащие стекла . . . . .	155
4.2.3. Cu-содержащие стекла и наноккомпозиты. . . . .	159
4.3. Синтез и свойства активированных ионами редкоземельных элементов кварцевых гель-стекол . . . . .	162
4.3.1. Ce-содержащее кварцевое стекло. . . . .	162
4.3.2. Nd-содержащее кварцевое гель-стекло . . . . .	171
4.3.3. Pr-содержащее кварцевое гель-стекло. . . . .	174
4.3.4. Er-содержащее кварцевое гель-стекло. . . . .	176
4.3.5. Sm- и Eu-содержащие стекла. . . . .	179
Глава 5. Разработка технологических процессов производства и перспективы применения кварцевых гель-стекол. . . . .	185

5.1. Разработка технологических процессов производства оптических заготовок из кварцевого гель-стекла . .	186
5.2. Перспективы применения кварцевых гель-стекол . .	187
Заключение . . . . .	192
Литература . . . . .	194

*Научное издание*

Е.Н. Подденежный, А.А. Бойко

# ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ОПТИЧЕСКОГО КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

Редакторы: *Н.Г. Мансурова, Л.Ф. Теплякова*  
Компьютерная верстка: *В.В. Камелицкий*

Подписано в печать 11.11.2002.

Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс.

Усл. печ. л. 12,2. Уч.-изд. л. 14,6. Тираж 150 экз. Изд. № 100.

Заказ № .

Учреждение образования «Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого».

Лицензия ЛВ № 399 от 12.06.2001.

246746, г. Гомель, пр. Октября, 48, т. 47-71-64.

Отпечатано на ризографическом оборудовании

Учреждения образования «Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого».

Лицензия ЛП №114 от 12.06.2001.

246746, г. Гомель, пр. Октября, 48, т. 47-71-64.